ARC
0888

HARVARD UNIVERSITY.

LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

3940.
Exchange.

April 5 – December 4, 1906.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES
EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

SÉRIE II, TOME XI.

A LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF
1906.

a9.99
1132511d

IMPR. JOH. ENSCHEDÉ ET FILS — HARLEM

TABLE DES MATIÈRES.

H. A. LORENTZ. — Resultats et problèmes de la théorie des électrons Page 1

F. A. H. SCHREINEMAKERS. — Cristaux mixtes dans des systèmes ternaires .... „ 53

J. D. VAN DER WAALS. — Contributions à la théorie des mélanges. „ 115

W. KAPTEYN. — Sur le quotient de deux fonctions besseliennes successives .... „ 149

J. A. VOLLGRAFF. — Considérations sur le parallélisme des grandeurs électriques et magnétiques .... „ 169

M. W. BEIJERINCK et A. A. RANT. — Sur l'excitation par traumatisme, le parasitisme et l'écaulement gommeux chez les amygdalées „ 184

M. W. BEIJERINCK. — Une sarcine de fermentation anaérobie obligatoire .... „ 199

R. SISSINGH. — Notes sur la réflexion métallique .... „ 206

J. J. VAN LAAR. — Sur l'allure des courbes spinodales et des courbes de plissement .... „ 224

W. EINTHOVEN. — Le télécardiogramme .... „ 239

D. J. KORTEWEG. — Les horloges sympathiques de Huygens, les phénomènes connexes, et les oscillations principales et composées que présentent deux pendules fixés à un mécanisme à un seul degré de liberté .... „ 273

J. D. VAN DER WAALS JR. — Remarques sur la dynamique de l'électron .... „ 296

N. L. SÖHNGEN. — Sur les bactéries qui emploient le méthane comme nourriture carbonée et comme source d'energie .... „ 307

F. A. H. SCHREINEMAKERS. — Les chromates alcalins .... „ 313

W. H. JULIUS. — Une nouvelle méthode pour déterminer la loi suivant laquelle le pouvoir rayonnant du disque solaire varie du centre au bord .... „ 344

H. KAMERLINGH ONNES et ses collaborateurs. — Contributions à la connaissance de la surface ψ de VAN DER WAALS .... „ 358

W. BURCK. — Sur des plantes qui, à l'état sauvage, présentent le caractère de races intermédiaires dans le sens de la théorie de la mutation .... „ 445

F. A. H. SCHREINEMAKERS. — Cristaux mixtes dans des systèmes ternaires .... „ 502

Programme de la Société pour l'année 1906. Discours de M. M. KORTEWEG sur BEECKMAN, BOSSCHA sur SIMON STEVIN, et KAPTEYN sur les courants d'étoiles .... Page I—LIV

PROGRAMME

DE LA

SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES

À HARLEM

POUR L'ANNÉE 1906.

La 154e assemblée générale de la Société Hollandaise des Sciences eut lieu le 19 mai 1906. Son Altesse Royale le Prince des Pays-Bas, duc de Mecklembourg, Protecteur de la Société, et 76 Directeurs et Membres y assistèrent.

En ouvrant la séance, le Président s'adressa d'abord au Royal Protecteur, pour exprimer à S. A. R. les remercîments des Directeurs et Membres, pour l'honneur qu'il faisait à la Société en assistant à sa séance, dans la nouvelle salle, bâtie depuis que S. A. R. avait honoré la Société par Sa présence pour la première fois. Le Président exprima le vœu que S. A. R. retrouverait dans le nouveau bâtiment l'esprit dont la Société a toujours été animée.

Après avoir commémoré les membres que la mort a enlevés à la Société pendant l'année qui vient de s'écouler, savoir le Prof. H. C. Rogge et A. G. H. van Genderen Stort, tous deux à Harlem, A. von Kölliker à Würtzburg et S. P. Langley à Washington, le Président souhaita la bienvenue aux Directeurs Me. W. F. van Leeuwen et Me. C. Pijnacker Hordijk, ainsi qu'aux Membres Prof. A. F. Holleman, Prof. H. P. Wijsman, et Dr. C. Hoitsema, qui assistaient pour la première fois à l'assemblée. Finalement il donna la parole au Secrétaire pour l'aperçu suivant des travaux de la Société pendant l'année écoulée.

„Après la publication du Tome dixième des œuvres de Huygens,

contenant la fin de sa correspondance, on avait à considérer dans quel ordre et sous quelle forme paraîtraient ses autres écrits. Dans ce but la Commission de Rédaction se réunit le 13 novembre dernier; voici le résultat de sa délibération.

On s'était d'abord proposé de faire suivre la correspondance des écrits inédits, pour finir par les travaux déja publiés. Mais l'expérience acquise pendant la rédaction de la correspondance, surtout celle des dernières années, avait appris que beaucoup de petites notes, remarques ou idées, inscrites par HUYGENS dans ses journaux, pouvaient être utilisées, au grand profit de l'enchaînement des matières, chaque fois qu'un travail de quelque importance était en cours de rédaction. C'est ce qu'on a surtout reconnu par la façon magistrale dont M. le Prof. KORTEWEG a arrangé la correspondance de HUYGENS avec LEIBNIZ et DE L'HOSPITAL, sur laqelle un mot a été dit dans la précédente assemblée générale.

C'est là la raison la plus importante qui décida la Commission à publier autant que possible conjointement les écrits inédits et les travaux déjà imprimés, en prenant il est vrai l'ordre chronologique comme guide, mais en ce sens que des remarques ou travaux isolés seraient ajoutés à l'ouvrage traitant d'un sujet connexe, avec indication de la date si possible. On se propose de former ainsi des groupes de travaux scientifiques, réunissant d'une manière aussi complète que possible tout ce que HUYGENS a produit, soit dans un certain domaine, soit à une même occasion, comme ses contributions aux travaux de l'Académie Française des Sciences.

Le plus souvent ces groupes seront concentrés autour d'un travail déjà imprimé. Plusieurs d'entre eux sont écrits en latin. Or, on peut regretter que cette langue classique n'est plus, comme autrefois, employée par les savants comme véhicule universel pour leurs échanges d'idées; mais la Commission de rédaction croyait ne pas pouvoir fermer les yeux sur le fait, que de nos jours un grand nombre de personnes qui s'occupent de sciences se sentent gênées dans la compréhension rapide et exacte de ce qui est écrit dans cette langue, et hésitent même d'en prendre connaissance. Cette difficulté devient encore plus grande lorsque le sujet, mathématique, est traité dans la vieille manière Euclidienne, qui demande une tension d'esprit inusitée et trop fatigante des lecteurs accoutumés aux démonstrations analytiques et leurs formules concises. Tel est le cas surtout pour la Dioptrique de HUYGENS, son traité des lunettes et des microscopes, beaucoup trop peu apprécié.

C'est ce qui détermina la Commission à ajouter au texte latin des œuvres principales de Huygens une traduction en français, la langue la plus voisine de la langue latine, et en même temps celle dont Huygens se servit le plus souvent, comme il paraît déja dans son style latin.

Le premier des groupes dont il vient d'être question se composera de ses „Travaux de Jeunesse".

On pouvait bien prévoir que ces reliques, peu ou point connues, des années d'éducation de Huygens feraient connaître des détails intéressants. Cette attente ne sera sans doute pas déçue par la redaction que vient de leur donner M. le Prof. Korteweg.

Pour quiconque a suivi, dans sa correspondance, la vie et les travaux de Huygens; qui a pris connaissance de l'étendue et du caractère génial de son oeuvre; qui l'a vu lutter, surtout à la fin de sa vie, contre des difficultés presque surhumaines, pour pousser jusqu'aux extrêmes limites la puissance d'investigation des méthodes géométriques de son temps; qui l'a vu succomber aux efforts de ses dernières années et l'a accompagné pour ainsi dire au tombeau; il y a un charme singulier à le voir renaître en quelque sorte de ses cendres, à recommencer avec lui sa vie scientifique, et à le revoir comme jeune étudiant en droit à l'université de Leyden, travaillant sous la direction de son éminent maître van Schooten aux mathématiques avec une ardeur, une lucidité et une recherche de précision sans égales, faisant preuve à tout moment d'une rare indépendance de jugement et d'un remarquable esprit critique, les premières pousses pleines de vie qui produiront bientôt, dans leur merveilleux développement, la riche moisson de la vie de Christiaan Huygens.

Des Travaux de Jeunesse trois feuilles sont déjà imprimées et le reste est à l'imprimerie.

Le mémoire de M. le Dr. P. J. S. Cramer, sur la variation par bourgeonnement, couronné l'année dernière, paraîtra dans les *Mémoires in*-4° de notre Société.

L'auteur a désiré y apporter quelques changements, en partie suggérés par quelques remarques que lui avaient communiquées les membres du jury; il a donc emporté son manuscrit avec lui à Buitenzorg, où il se trouve actuellement attaché au Jardin Botanique. Mais M. Cramer a pris toutes les mesures nécessaires pour que son absence ne fût pas un obstacle aux travaux de correction et d'impression.

Cette année-ci aussi nous avons reçu une réponse à une des questions de botanique, sur laquelle vous aurez à prendre tantôt une résolution.

Comme de coutume, cinq livraisons des *Archives Néerlandaises* ont été publiées, savoir les trois dernières du Tome X et les deux premières du Tome XI de la Deuxième Série, représentant ensemble les matières d'un tome entier; une autre livraison est sous presse et paraîtra dans quelques jours.

Après que le Président eut remercié le Secrétaire de son rapport, on procéda à la lecture des jugements émis par MM. les Proff. HUGO DE VRIES et F. A. F. C. WENT et par M. le Dr. M. GRESHOFF sur un mémoire, reçu en réponse à la question de concours VI du programme pour le 1er janvier 1906, ainsi formulée:

„La Société demande un dictionnaire de noms de plantes, en latin et en trois ou quatre langues modernes."

Ces avis furent unanimement favorables et jugèrent le travail, très étendu, digne d'être couronné. Sur la proposition des Directeurs, l'assemblée accorda unanimement la médaille d'or à l'auteur, qui, à l'ouverture du billet cacheté, se trouva être M. H. L. GERTH VAN WIJK, de Middelbourg.

Au nom de la Commission nommée dans ce but, M. le Secrétaire donna ensuite lecture de l'avis suivant, sur la manière de disposer du subside destiné à l'avancement des mathématiques.

„La Commission, composée des Membres MM. KORTEWEG, SCHOUTE, VAN DE SANDE BAKHUYZEN et LORENTZ et du Secrétaire, s'est réunie le 13 novembre dernier, sous la direction du Président de la Société. Dans cette réunion *trois* propositions ont été examinées. M. le Prof. KORTEWEG a proposé d'employer le subside à *la publication du Journal de* BEECKMAN; M. le Prof. SCHOUTE recommanda la composition d'un aperçu bibliographique, systématiquement classé, de la *nouvelle Géométrie à plusieurs dimensions*; et M. le Prof. LORENTZ proposa *de faire calculer des fonctions Besseliennes et d'en dresser des tables*. Mais lorsque M. le Prof. KORTEWEG eut exposé la raison, le but et l'intérêt d'une édition du Journal de BEECKMAN, et que sa proposition eut été appuyée par d'autres motifs encore que ceux qu'il avait avancés, les Membres MM. SCHOUTE et LORENTZ déclarèrent retirer provisoirement leurs propres propositions et, après quelques délibérations, on décida à

l'unanimité de soumettre à un nouvel examen le manuscrit du Journal de BEECKMAN, reposant dans la Provinciale Zeeuwsche Bibliotheek de Middelbourg, afin d'obtenir si possible des données décisives sur l'importance de son contenu et la réalisabilité du projet.

ISAAC BEECKMAN, successivement recteur des écoles latines d'Utrecht, de Rotterdam et de Dordrecht, et mathématicien bien connu, paraît avoir été en 1618 le premier hollandais de quelque importance avec lequel DESCARTES, à cette époque soldat en garnison à Bréda, ait fait connaissance. Il se lia bientôt d'amitié avec DESCARTES et, de retour à Middelbourg, il entra en correspondance avec celui qui serait bientôt un philosophe célèbre. Nous lui devons pour un grande partie les premières informations sur le travail scientifique de DESCARTES; elles ont été conservées dans le *Journal* que BEECKMAN a tenu durant toute sa vie, et où il a non seulement annoté ses observations quotidiennes sur divers sujets de mathématique et de physique, mais où il a enregistré aussi les lettres et les écrits qu'il a échangés avec DESCARTES.

Un étudiant d'Amsterdam, M. C. DE WAARD, en a fait connaître dernièrement quelques fragments dans le Nieuw Archief voor Wiskunde, entre autres les lettres les plus anciennes que l'on connaisse de DESCARTES; ce qui a attiré l'attention des savants, surtout de la Rédaction des *Œuvres de* DESCARTES, dont la publication, à l'instar de nos Œuvres complètes de HUYGENS, a été entreprise il y a quelques années et n'est pas encore achevée.

Aussi, à la demande que notre Société adressa au Directeur de la Zeeuwsche Bibliotheek de lui prêter le Journal de BEECKMAN, reçut-elle la réponse que le lourd in-folio se trouvait déjà entre les mains du savant rédacteur en chef des Œuvres de DESCARTES, M. CHARLES ADAM à Nancy, qui, lorsqu'il apprit la raison pour laquelle on lui demandait de renvoyer le Journal à Harlem, l'accompagna de la recommandation d'une publication complète.

L'examen du Journal conduisit la Commission à la décision unanime de présenter aux Directeurs la proposition suivante:

„On nommera une Commission de Rédaction, qui se chargera, sous l'approbation des Directeurs, de publier le Journal de BEECKMAN, soit en entier, soit en partie, suivant qu'un examen plus approfondi en ferait reconnaître l'utilité. La commission s'assurera du concours de M. C. DE WAARD, à qui reviendra de ce chef le subside disponible de 500 florins.

Cette proposition fut exposée plus amplement par M. le Prof. D. J. KORTEWEG, qui prononça à ce propos le discours suivant:

DESCARTES ET LE JOURNAL DE BEECKMAN.

Altesse Royale,
Messieurs,

Notre honoré Secrétaire m'a prié de vous donner quelques détails sur la proposition qui vous a été soumise, de publier le lourd manuscrit d'ISAAC BEECKMAN que voici, et de vous communiquer à ce propos quelques particularités sur les relations, qui ont existé entre ce BEECKMAN et le grand philosophe et mathématicien français DESCARTES.

C'est avec plaisir que je tâcherai de satisfaire à cette double invitation, autant qu'il est en mon pouvoir de le faire et que le permet le temps assez court dont je puis disposer. Ne vous attendez pas pourtant à ce que je sois en mesure, déjà maintenant, de vous faire comprendre tout l'intérêt que cette publication pourrait avoir pour l'histoire des sciences physiques. Car nous n'avons pas affaire ici à l'ouvrage d'un homme de génie, qui par lui-même parle à notre raison et nous fait comprendre que nous sommes en présence d'un esprit éminent, placé bien au-dessus de la plupart de ses contemporains; dont les idées, comme celles d'un DESCARTES, d'un HUYGENS, d'un NEWTON ou d'un LEIBNIZ, sont si élevées, que de tout temps on désirera en prendre connaissance, sous la forme même dans laquelle elles ont été écrites.

Son œuvre est plutôt celle d'un homme qui, sans être privé d'idées personnelles, a surtout pour nous l'importance d'un chroniqueur plein de zèle et digne de foi, communiquant ce qu'il a appris des idées des autres de vive voix ou par écrit, et dont les observations sont comme un miroir, dont le reflet, peut-être pas toujours très pur, nous fait connaître ce qui se passait dans les esprits de cette époque.

Aussi, la valeur de beaucoup de ses communications ne pourra-t-elle être établie qu' à la suite d'un examen minutieux fait par des personnes bien au courant de l'état des sciences pendant la première moitié du dix-septième siècle. Pour ces personnes-là, à qui notre publication permettra de prendre connaissance du Journal de BEECKMAN, des notes peu intéressantes en apparence pourront devenir des indications précieuses, pour trouver le vrai chemin dans le dédale que constitue encore, à maint point de vue, l'histoire de cette époque.

Mais si la valeur exacte, quantitative, de l'édition projetée ne se reconnaîtra que lentement, pendant et après sa réalisation, il y a cependant deux circonstances qui nous permettent de conclure en toute sécurité que l'édition elle-même ne sera pas sans intérêt. En *premier* lieu celle-ci: que ISAAC BEECKMAN nous donne des rapports détaillés sur deux de ses contemporains les plus illustres, sur DESCARTES et sur SIMON STEVIN, et qu'il a été en correspondance d'idées, oralement ou par écrit, avec un grand nombre d'autres contemporains bien connus, tels que GASSENDI, MERSENNE, MYDORGE, RENERI, ainsi que son Journal en fournit fréquemment la preuve. En *second* lieu la circonstance que dans ce Journal il est question de presque tous les problèmes de physique, qui ont agité les esprits de ses contemporains, le principe de l'inertie, les lois de la chute des corps, le mouvement relatif et absolu, le poids de l'air, les lois du choc, la vitesse finie ou infinie de la lumière et les lois de sa réfraction.

Il n'est donc pas étonnant que ceux qui ont pris connaissance jusqu'ici du manuscrit, M. HENRI NABER, dans ses recherches relatives à CORNELIS DREBBEL, et M. CHARLES ADAM, comme éditeur des œuvres de DESCARTES, demandent une publication intégrale. De plus, à présent que la nouvelle de la découverte commence à se répandre, des marques d'intérêt se sont produites de divers côtés, sous la forme de demandes d'informations au sujet de diverses questions figurant dans le Journal. On peut donc dire en vérité que cette édition est attendue avec impatience par ceux qui s'occupent de l'histoire des sciences physiques.

Passant maintenant à ce que l'on trouve dans le Journal au sujet de DESCARTES, je désirerais vous raconter de quelle manière j'ai appris l'existence à Middelbourg du manuscrit de BEECKMAN.

Au mois de juin de l'année dernière je reçus une lettre adressée de Middelbourg par un des mes élèves, M. C. DE WAARD, pour me demander mon opinion sur un mémoire qu'il venait d'écrire et qui était intitulé: „DESCARTES en de brekingswet" (DESCARTES et la loi de la réfraction) [1]).

Ce travail contenait des renseignements sur le deuxième séjour de DESCARTES en Hollande, empruntés au Journal de BEECKMAN.

---

[1]) Il a paru depuis dans le Nieuw Archief voor Wiskunde, 2e Reeks, deel 7, p. 64—68, 1905.

L'existence d'un pareil Journal, où l'on pourrait probablement trouver des particularités au sujet de DESCARTES, m'était connue par les lettres de DESCARTES même. Car quiconque les a lues n'oubliera pas de si tôt les aigres paroles que DESCARTES adressa à son ancien ami BEECKMAN à propos de ce Journal, paroles sur lesquelles je reviendrai tantôt. Or, que m'apprit le travail de M. DE WAARD? Ni plus ni moins que ceci, que DESCARTES, à son retour en Hollande, étala pour ainsi dire aux yeux de BEECKMAN tout le bagage scientifique qu'il avait rassemblé depuis son premier séjour, c'est-à-dire en dix années, et que BEECKMAN en dressa un rapport détaillé.

Il n'y avait pas à en douter, cette découverte devait avoir une grande importance pour l'étude de DESCARTES, dont on s'occupait avec ardeur depuis que le Gouvernement Français avait décidé de publier les œuvres complètes de DESCARTES, — une publication en tous points comparable à notre édition de HUYGENS, que vous connaissez tous. C'est pour cette raison que je demandai à M. DE WAARD la permission de mettre M. CHARLES ADAM, resté seul rédacteur de l'édition de DESCARTES depuis la mort de PAUL TANNERY, au courant de la découverte qu'il venait de faire. Mais mon intérêt s'accrut encore quand j'appris, par la réponse de M. DE WAARD, que le manuscrit contenait aussi des copies de lettres de DESCARTES des années 1618 et 1619. M. DE WAARD s'était proposé de rechercher jusqu'à quel point ces lettres avaient déjà été publiées antérieurement par FOUCHER DE CAREIL, ou d'autres commentateurs de DESCARTES. Pour moi, qui étais familiarisé avec la nouvelle édition de DESCARTES, cette tâche était aisée; je n'avais qu'à ouvrir cette édition pour constater que la première lettre qui y figure est postérieure de quatre années à celles du Journal de BEECKMAN. Et encore cette lettre n'est-elle qu'une courte missive, traitant d'affaires d'argent, de DESCARTES à son frère. La véritable correspondance scientifique n'y commence qu'en 1629. Par la découverte que M. DE WAARD venait de faire, le commencement de cette correspondance se trouvait donc reculé de plus de dix années, et cela par l'addition de six lettres [1]), dont quelques-unes assez étendues et le plus souvent sur une matière scientifique. Je n'ai pas à vous dire combien ces lettres sont importantes pour la connaissance de DESCARTES. Et il est bien étonnant que ce

---

[1]) Elles ont été publiées dans un deuxième article de M. DE WAARD, dans le Nieuw Archief voor Wiskunde, 2e Reeks, deel 7, p. 72—87, 1905.

manuscrit de BEECKMAN, acquis en 1878 pour la bibliothèque provinciale de Zélande, parce qu'il était d'un savant de ce pays, attendait sa découverte depuis plus de vingt-cinq années. Bien qu'attirant l'attention par ses dimensions, un petit nombre seulement l'auront connu comme Journal de BEECKMAN; mais personne ne se sera douté de l'importance qu'il pouvait avoir pour l'étude de DESCARTES. Les commentateurs de DESCARTES, de leur côté, n'en ignoraient pas la valeur. En effet, TANNERY et M. ADAM avaient déjà fait largement usage de quelques données, contenues dans quelques extraits du Journal, publiés en 1644, après la mort de BEECKMAN, par son frère ABRAHAM [1]). Cependant *eux*, ils ignoraient que la source première de renseignements sur DESCARTES existait encore.

Mais du moment que le bibliothécaire provincial de Zélande, M. J. C. BROEKEMA, eût commencé à fixer sur le manuscrit l'attention de quelques personnes, comme MM. NABER et DE WAARD, les rapports entre ces deux pôles, les connaisseurs du manuscrit et les commentateurs de DESCARTES, devaient nécessairement s'établir. C'est par l'intermédiaire de M. BROEKEMA, M. DE WAARD, moi-même et M. ADAM que le circuit fut fermé et que l'étincelle jaillit, non sans grande commotion du dernier des quatre, à ce qu'il m'a écrit.

Quel est maintenant le concours de circonstances qui a mis en relation DESCARTES et BEECKMAN, et qui a donné naissance à ces lettres et à ces notes?

En 1618 BEECKMAN, qui avait atteint l'âge de trente ans et qui, après avoir achevé ses études à l'Université de Leyden, avait été promu au grade de docteur en médecine à Caen, se rendit de Middelbourg, son lieu de naissance, à Bréda, pour y „aider son oncle Pierre", comme il dit, „et aussi y faire sa cour" („Pieteroom te helpen wercken, en te „vrijen oock"). Nous ne savons pas en quoi ont consisté ses occupations, mais la cour qu'il a faite ne paraît pas avoir eu un grand succès. Car au bout d'un an et demi il se marie non avec une beauté de Bréda, mais avec une beauté de Middelbourg. Mais ce qui est beaucoup plus

[1]) D. ISAACI BEECKMANNI, Medici, & Rectoris apud Dordracenos Mathematico-Physicarum Meditationum, Quaestionum, Solutionum centuria. Trajecti ad Rhenum, Apud PETRUM DANIELIS SLOOT. M.DC.XLIV, 4°. M. le Dr. abbé G. MONCHAMP profita aussi à mainte reprise de cet ouvrage, dans son étude sur BEECKMAN et DESCARTES, que je citerai tantôt.

important, c'est que depuis sept ans déjà il tenait son Journal, et sa plume était pour ainsi dire toute prête à mettre sur le papier les communications de DESCARTES et à les conserver pour la postérité.

Mais comment DESCARTES venait-il à Bréda? Et quels étaient *ses* antécédents?

Né en 1596, donc de huit années plus jeune que BEECKMAN, DESCARTES avait reçu l'éducation la plus complète peut-être qu'on pût recevoir à cette époque. En effet, le *collège de la Flèche*, une fondation des Jésuites, comptait, outre les professeurs pour l'instruction générale ordinaire dans les langues anciennes, les arts poétique et oratoire, les mathématiques, la physique et la métaphysique, *quatre* professeurs pour le droit, *quatre* pour la médecine, *deux* pour l'anatomie et la chirurgie combinées. C'est là un nombre de chaires que maintenant encore, au vingtième siècle, d'après notre dernière loi sur l'Enseignement Supérieur, on considère comme amplement suffisant pour former une Université.

Et pourtant DESCARTES était loin d'être satisfait de toute cette science.

„Pour ce qu'on me persuadoit", c'est ainsi qu'il se plaint dans son *Discours de la Méthode*, „que par leur moyen on pouvoit acquérir une „connoissance claire et assurée de tout ce qui est utile dans la vie, j'avois „un extrême désir de les apprendre. Mais sitôt que j'eus achevé tout ce „cours d'études . . . je changeai entièrement d'opinion. Car je me trou„vois embarrassé de tant de doutes et d'erreurs, qu'il me sembloit n'avoir „fait aucun profit, en tâchant de m'instruire, sinon que j'avois décou„vert de plus en plus mon ignorance."

C'est ainsi qu'il forma le projet „de ne chercher plus d'autre science „que celle qui se pourroit trouver en moi-même ou bien dans le grand „livre du monde". Et le meilleur moyen de lire dans ce livre et de faire la connaissance des hommes et du monde lui parut d'entrer dans le service militaire. Mais la faiblesse de sa santé l'en empêcha d'abord.

C'est pourquoi il résida pendant quelques années à Paris [1]), où il fréquenta des gens distingués, mais où il rechercha surtout la conversation de MARIN MERSENNE et de quelques autres adeptes des sciences

[1]) Je me sers ici particulièrement de MILLET, Histoire de DESCARTES avant 1637, Paris, Didier, 1867, qui emprunta ses données en grande partie à la „Vie de DESCARTES" de BAILLET. Mais il est probable que ces détails sur la jeunesse de DESCARTES ne sont pas sans quelque fantaisie.

physiques et mathématiques. Mais lorsque ce genre de vie lui donna trop de distractions, il se retira de toute conversation pour se livrer à ses études et à ses méditations, et ne fréquenta plus que quelques amis et se tint caché pendant deux ans dans une demeure écartée, qu'il ne quitta qu'à des heures où il était certain de ne rencontrer personne de sa connaissance.

Découvert pourtant et repris par son ancien entourage, il résolut de donner suite à son premier projet. Il crut que le meilleur moyen d'atteindre son but, de rencontrer des gens de toutes nationalités et de tous les caractères, et de se connaître soi-même dans des circonstances difficiles, était de s'enrôler comme volontaire dans l'armée de notre Prince MAURICE; et c'est ainsi qu'il faisait partie de la garnison de Bréda quand BEECKMAN vint dans cette ville.

Le récit de la première rencontre de BEECKMAN et DESCARTES, tel qu'il est rapporté par BAILLET dans sa *Vie de Monsieur* DESCARTES [1]), sur l'autorité de LIPSTORP, est bien connu. On y peut lire comment DESCARTES vit un jour, dans les rues de Bréda, un attroupement de quelques personnes, en train de lire une affiche. Curieux d'en connaître le contenu, écrit dans la langue du pays, il s'adressa à un des spectateurs, qui n'était autre que notre BEECKMAN, et qui lui promit d'en traduire en latin le contenu, — un défi de résoudre une question de mathématiques, — si le jeune soldat voulait bien lui en fournir la solution le lendemain. A la grande suprise de BEECKMAN, DESCARTES accepta la proposition, faite sans doute par plaisanterie, et il ne satisfit pas seulement à la condition posée, mais il offrit même d'ajouter la construction à la solution trouvée, si BEECKMAN le désirait.

On ne peut pas dire que ce récit a gagné en probabilité par l'examen du Journal de BEECKMAN. Dans ce Journal, en effet, on ne trouve nulle trace, ni des circonstances dont je viens de parler, ni du problème qui aurait été posé. La première fois que nous y rencontrons le nom de DESCARTES [2]) il s'agit de toute autre chose, notamment de la question

[1]) Paris, Daniel Horthemels, 1691, 2 vol. Pour le récit, voir tome I, pp. 43 et 44. LIPSTORP le cite dans ses „Specimina Philosophiae Cartesianae". Lug. Bat. Joh. & Dan. Elzevier, 1653, pp. 76—78.

[2]) P. 97 verso „Nitebatur heri qui erat 10 Nov. Bredae gallus picto pro„bare nullum esse angulum revera hoc argumento angulus est duarum linearum „concursus in uno puncto, etc."

de savoir, si l'on peut attribuer à un angle une certaine grandeur, dans un sens mathématique, ce dont DESCARTES crut pouvoir prouver le contraire. C'est là une discussion qui rappelle fortement l'aventure de CHRISTIAAN HUYGENS dans la maison de DE MONMORT [1]), où il assista à un vif débat sur la question de savoir si un point mathématique est une chose réellement existante.

Une conversation suivante nous paraît encore plus étrange. Le fait qu'une toupie en tournant reste debout avait fait croire à BEECKMAN qu'une rotation rapide diminue l'action de la pesanteur, et il assure, comme un fait établi, que quand on lance une assiette elle tombe plus lentement quand on l'anime d'un vif mouvement de rotation. „A ce propos", écrit-il [2]), „DESCARTES m'a donné l'occasion de songer qu'il serait possible qu'un homme se tînt suspendu dans l'air en restant assis dans un tonneau rond, auquel il imprimerait une rotation rapide par un appareil construit dans ce but, ou même au moyen de ses mains, ce qui serait bien facile, vu la faible résistance" (contre le mouvement tournant). Le tonneau ne tomberait alors que très lentement, et même il serait aisé de le faire planer par de légers coups d'ailes. Tout bien considéré, il lui sembla préférable que l'homme fût assis dans un appareil pendu au tonneau, afin qu'il ne partageât pas lui-même la rotation rapide, certainement désagréable.

De bien plus d'importance est un exposé des lois de la chute des corps dans le vide. Elle nous apprend que DESCARTES avait déjà trouvé la loi exacte à cette époque, treize ans avant que GALILÉE la publia. D'après le témoignage de BEECKMAN [3]), et de DESCARTES aussi d'ailleurs, car on connaît des notes de ce dernier datant de ces jours [4]), cette découverte fut provoquée par la question que BEECKMAN posa à DESCARTES, s'il serait capable de trouver le nombre de pieds parcourus

[1]) Œuvres complètes, III, p. 182. Elle eut lieu en novembre 1660 et il s'agissait de savoir: „an punctum geometricum sit ens revera existens." C'était DES ARGUES qui, en prétendant qu'il en est réellement ainsi, trouva un adversaire „qui se mit à luy contredire avec une furie si grande qu'a touts coups il „sembloit se mettre en posture de luy sauter au col." La discussion entre BEECKMAN et DESCARTES ne paraît pas avoir atteint ce degré de violence, car BEECKMAN se borne à communiquer la preuve fournie par DESCARTES.

[2]) P. 99 verso.

[3]) P. 105 verso, 106 recto.

[4]) Publiés par FOUCHER DE CAREIL, Œuvres inédites de DESCARTES, vol. 1, Paris, Durand, 1859, pp. 1 à 57; voir pp. 17 et 18.

par un corps dans la première heure de sa chute, connaissant le chemin total parcouru en *deux* heures; et cela en faisant usage du principe, défendu par BEECKMAN, que la vitesse une fois obtenue se conserve, un principe où nous reconnaissons la loi de l'inertie.

Cette communication est d'autant plus importante que plus tard [1]), par une confusion entre le rapport des vitesses correspondant à deux éléments égaux et consécutifs de *temps* et à deux éléments égaux et consécutifs de *chemin*, DESCARTES en arriva à formuler d'une manière fausse les lois de la chute des graves. Mais *ici*, bien que l'exposé des motifs laisse à désirer au point de vue de la clarté, la loi exacte est exprimée sans ambiguité aucune, quand DESCARTES dit que les hauteurs de chute sont proportionnelles aux carrés des durées de la chute [2]), et donne, à la question de savoir quelle serait la hauteur de la chute pendant la première heure, si le chemin parcouru en deux heures était de 1000 pieds, la réponse théoriquement exacte: 250 pieds.

Mais il paraît que les conversations les plus fréquentes et les plus longues des deux amis se rapportaient à un sujet qui les intéressait tous deux au même point, savoir les fondements mathématiques de la musique.

La communication d'idées alla même si loin, que DESCARTES rédigea pour BEECKMAN un court exposé de ses idées sur ce sujet, et lui offrit cet écrit, son *Compendium musicae* [3]) bien connu, le jour de nouvel an de 1619, comme un „souvenir de leurs rapports intimes et un témoignage irrécusable de son affection" [4]), mais sous la condition expresse que nul autre ne verrait jamais cet „ourson encore mal léché".

C'est bien dommage que ce même écrit devint, quelques années plus tard, une des causes de leurs disputes. Pour le moment le ciel de leur amitié resta encore serein et les relations ainsi commencées furent continuées par écrit pendant quelques mois, quand BEECKMAN eut quitté Bréda. C'est de cette correspondance que proviennent les lettres de DESCARTES, reproduites dans le Journal, et que j'ai citées tantôt.

[1]) Voir: ADAM et TANNERY, Œuvres de DESCARTES, t. I, p. 75.

[2]) „Habebit spatium per quod res una hora cadit ad spatium quod duabus „horis cadit duplicat[am] proportionem temporis."

[3]) Non encore publié dans la nouvelle édition de DESCARTES. On en trouve une traduction française chez COUSIN, Œuvres de DESCARTES, Paris, Leirault, 1824, t. 5, pp. 445 à 503. BEECKMAN l'a copié dans son Journal.

[4]) „Familiaritatis nostrae mnemosynon et certissimum mei in te amoris „monumentum".

Après seize années de pérégrinations et un séjour de trois années à Paris, DESCARTES revient en Hollande en automne 1628. Si l'on peut en croire le Journal, le désir de rencontrer encore une fois BEECKMAN doit avoir été un des principaux motifs de ce retour. Après avoir vainement cherché son ami à Middelbourg, il le retrouve à Dordrecht [1]) comme recteur du gymnase. BEECKMAN a fait de cette visite un rapport assez détaillé. Nous y lisons que DESCARTES lui dit avoir trouvé, dans le domaine des mathématiques, tout ce qu'il désirait savoir et tout ce que l'esprit humain est en état de s'assimiler; qu'il proposa à BEECKMAN d'achever ensemble ce qui restait à faire dans le domaine des sciences; car en traversant la France, l'Allemagne et l'Italie il n'avait nulle part trouvé quelqu'un avec qui il pût, comme avec lui, parler de ses idées à cœur joie, et qui pût l'aider dans ses études. Il lui enverrait bientôt de Paris son *Algèbre*, qui permettra d'approfondir la géométrie autant qu'on le désire et d'arriver à toute connaissance humaine, ou mieux encore, il viendrait lui-même à Dordrecht pour y achever son œuvre et la publier [2]).

On ne doit pas trop s'étonner de cette manière emphatique de parler! Elle cadre mieux dans cette époque que dans la nôtre. Toujours est-il que le bagage scientifique apporté par DESCARTES était réellement des plus importants: les fondements de la géométrie analytique, sa méthode de résoudre au moyen du cercle et de la parabole tous les problèmes de géométrie conduisant à des équations du troisième et du quatrième degré, la loi de la réfraction, la théorie de ses lentilles elliptiques et hyperboliques, sur lesquelles DESCARTES basait de si belles espérances pour le perfectionnement des lunettes, qu'il croyait qu'on pourrait distinguer sur les corps célestes les plus petits détails, plantes et animaux, pour autant qu'ils existaient.

---

[1]) Le 8 octobre 1628. Voir p. 333 recto du Journal.

[2]) „dicebat mihi se in arithmeticis et geometricis nihil amplius optare, id „est se tantum in iis his novem annis profecisse quantum humanum ingenium „capere possit, cujus rei non obscura mihi specimina reddidit; paulo post parisiis „suam algebram quam perfectam dicit quaque ad perfectam geometriam scien- „tiam pervenit, imo qua ad omnem cognitionem humanam pervenire potest „propediem ad me missurus, aut ipsemet huc ad eam edendam et limandam „venturus ut communi opera id quod restat in scientiis perficiamus; gallia „enim germania et italia peragrata dicit se non invenisse alium cum quo secun- „dum animi sui sententiam disserere et a quo adjumentum in studiis suis „sperare possit quam per me" (p. 333 recto).

Il n'advint pas grand'chose de cette collaboration projetée entre BEECKMAN et DESCARTES, ce qui, vu la différence de leurs caractères et de leurs talents, est fort compréhensible. Nous en trouvons pourtant quelque trace, dans des notes écrites quatre mois plus tard. D'après ces notes [1]) DESCARTES, dans une nouvelle visite à DORDRECHT, aurait développé à BEECKMAN les principes de sa théorie des lentilles elliptiques et hyperboliques. Mais ce n'est que pour le cas de l'ellipse que DESCARTES avait achevé la démonstration. „Pour l'hyperbole", dit BEECKMAN, „DESCARTES ne prouva pas la propriété et me pria d'en chercher la démonstration. Quand je l'eus trouvée, il en fut content et la jugea bonne" [2]).

DESCARTES a donné aussi sa propre version de cet entretien [3]), mais seulement quand l'inimitié entre les deux hommes battait déjà son plein. La différence des termes étant prise en considération, on remarquera la correspondance parfaite des faits, ce qui plaide en faveur de la fidélité des rapports du Journal de BEECKMAN [4]).

„Vous imaginez-vous peut-être", écrit DESCARTES à BEECKMAN, „avoir mérité des louanges pour ce que vous m'avez appris au sujet de l'hyperbole?.... mais vous ne saviez même pas ce que c'est qu'une hyperbole, si ce n'est peut-être ce que tout philologue en sait. Je vous ai nommé sa propriété relative à la réfraction de la lumière. J'en avais oublié la démonstration, et à ce moment-là je ne pouvais me la rappeler, ainsi qu'il arrive souvent avec des choses pourtant très faciles; mais je vous avais communiqué la démonstration correspondante pour l'ellipse et exposé quelques théorèmes, d'où cette démonstration découlait d'une façon tellement naturelle, qu'en y songeant un peu chacun l'eût retrouvée. Voilà pourquoi je vous ai engagé à la chercher, comme un bon exercice pour votre intelligence, car après l'aveu que vous m'avez fait, que vous ne connaissiez rien des sections coniques,

[1]) Datées du 1er février 1629.

[2]) „Hanc de hyperbola propositionem D. des chartes indemonstratam relin„querat, ac me rogavit ut ejus demonstrationem quaererem, quam cum inve„nissem gavisus est et genuinam esse judicavit" (p. 338 verso). La démonstration qui y fait suite diffère assez bien de celle que DESCARTES donna pour l'ellipse.

[3]) Dans sa lettre à BEECKMAN du 17 octobre 1634. ADAM et TANNERY, Œuvres de DESCARTES, t. I, p. 163.

[4]) Il en est de même de leurs deux versions de la découverte des lois de la chute des corps, dont j'ai parlé tantôt.

je ne l'aurais pas fait, si je ne l'avais jugée assez facile pour la trouver sans difficulté. Et bien! vous l'*avez* cherchée et vous l'avez trouvée et vous m'avez montré votre preuve; cela m'a fait plaisir et je vous ai dit que je m'en servirais quand je traiterais cette question. Mais, dites moi, avez vous bien votre raison quand vous me reprochez de n'avoir pas assez de respect ni d'estime pour mon précepteur?"

Cet exemple suffit déjà pour vous montrer avec quelle violence DESCARTES se tourna contre BEECKMAN, quelques mois seulement après cette visite.

Maintenant j'ai à vous raconter encore la cause de leur dissension, et comment elle finit.

Ainsi que cela arrive souvent, c'est un commun ami qui a apporté le premier tison au feu de leur discorde. C'est le père MERSENNE qui prévint DESCARTES [1]) que BEECKMAN se glorifiait d'avoir été son précepteur, et qui, comme cela se pratique d'ordinaire dans ces circonstances, accompagna cet avertissement de la prière de ne pas mettre l'intéressé au courant de son accusation.

DESCARTES eut déjà immédiatement de la peine à se conformer à cette demande. Il se tint pour l'obligé de MERSENNE, qui l'avait prévenu.

„C'est, ie croy, l'honneur que vous lui avez fait de lui escrire, qui „l'a éblouÿ, & il a crû que vous auriez encore meilleure opinion de „luy, s'il vous écriuoit qu'il a esté mon maistre il y a dix ans. Mais il „se trompe fort, car quelle gloire y a-t-il d'avoir instruit un homme „qui ne sçait que très peu de chose, & qui le confesse librement comme „ie fais? Je ne lui en manderay rien, puis que vous ne le voulez pas, „encore que i'eusse bien de quoy luy faire honte, principalement si „i'avois sa lettre toute entière." [2])

Et voilà comment DESCARTES se contenta de redemander à BEECKMAN son travail sur la Musique et à rompre de son côté toute relation avec lui [3]).

Mais la bombe éclata quand BEECKMAN, environ une année plus tard,

---

[1]) La lettre nous est inconnue, de sorte que nous ne savons pas jusqu'à quel point MERSENNE est entré dans des détails. La réponse de DESCARTES est datée du 8 octobre 1629.

[2]) ADAM et TANNERY, Œuvres de DESCARTES, t. I, p. 24.

[3]) Voir la lettre de DESCARTES à MERSENNE du 18 décembre 1629. ADAM et TANNERY, t. I, p. 100, et celle de janvier 1630, eod. loc. p. 111.

eut la naïveté de conseiller à DESCARTES [1]) de revenir à Dordrecht pour ses études et pour apprendre encore de lui, BEECKMAN, — et que, cette lettre étant restée sans réponse, il laissa une tierce personne s'informer de l'état de leurs relations. Alors DESCARTES écrivit à BEECKMAN: „Si je vous ai redemandé l'année dernière mon travail sur la musique, ce n'est pas parce que j'en avais besoin, mais parce que l'on m'a dit que vous parlez de ces choses comme si je les avais apprises de vous; pourtant, je n'ai pas voulu vous écrire immédiatement pour ne pas me donner l'air de douter de la foi d'un ami, rien que par le récit d'un autre. Mais maintenant qu'il m'est prouvé de plusieurs manières que vous préférez une fausse apparence à l'amitié et à la vérité, je vous préviendrai en quelques mots qu'il est toujours vilain de prétendre qu'on a appris quelque chose à un autre, qu'il est encore plus vilain de le prétendre quand ce n'est pas vrai, et que ce qu'il y a de plus vilain, c'est que c'est vous-même qui avez appris de cet autre. Mais c'est sans doute la politesse française qui vous a induit en erreur, quand, en vous parlant ou en vous écrivant, j'ai maintes fois déclaré avoir beaucoup appris par vous, et que je pourrais encore profiter beaucoup de vos observations. Pour ce qui me regarde, je m'en soucie fort peu; mais au nom de notre ancienne amitié je dois vous prévenir que, si vous vous vantez ainsi auprès de ceux qui me connaissent, vous faites du tort à votre propre réputation; car ils ne vous croiront pas, mais riront plutôt de votre vanité. Et il ne vous servira de rien de leur montrer mes lettres; car ils savent que j'ai l'habitude de profiter de ce que m'apprennent même les fourmis et les vers, et chacun comprendra que si j'ai appris quelque chose par vous, ce ne peut être que de cette manière'' [2]).

Nous ne savons pas quelle fut la réponse de BEECKMAN; mais elle paraît avoir contenu une énumération de tout ce que d'après lui DESCARTES lui devait. Du moins il semble qu'il en soit ainsi, à en juger par la réplique de DESCARTES, qui y prend un ton encore plus violent que

[1]) La lettre elle-même de BEECKMAN est encore une fois inconnue. Mais voyez celles de DESCARTES (ADAM et TANNERY, t. I, p. 157). Selon DESCARTES ce n'était pas de la naïveté de la part de BEECKMAN, mais ce dernier aurait écrit la lettre pour pouvoir la montrer à d'autres!

[2]) ADAM et TANNERY, t. I, pp. 155 et 156. La lettre ne porte pas de date, mais est probablement d'octobre 1630.

dans sa lettre précédente et réfute amplement et catégoriquement tout ce que BEECKMAN avait avancé.

Il y est même question du Journal. Après avoir plaisanté sur le soin avec lequel BEECKMAN met une date auprès de ses notes, „afin que personne n'ait l'impudence de s'attribuer une chose qu'il pourrait avoir rêvé une nuit plus tard que BEECKMAN" [1]), DESCARTES compare BEECKMAN à un avare qui, devenu fou, ramasse toute la journée de petites pierres et des morceaux de verre parmi les déchets de ses voisins, croyant que ce sont des pierres précieuses, et qui se croit riche quand il en a rempli tout un coffre. „Je ne comparerai pas", dit-il, „votre manuscrit à un coffre, mais j'ai peine à croire qu'il contient quelque chose de mieux que des cailloux et des morceaux de verre" [2]).

Contre toute attente, la violente dispute fut suivie d'une réconciliation. La vieille amitié l'emporta et, bien que DESCARTES n'ait jamais fait abandon de ses griefs [3]), il les a mis de côté en souvenir de leur amitié; et chez BEECKMAN, l'homme que DESCARTES a décrit comme „extremement philosophe", la rancune n'aura jamais poussé racine profondément.

Un an à peine après tout ce qui s'était passé, ils ont dejeuné ensemble à Amsterdam [4]). Et nous savons même qu'à une autre entrevue [5]) ils ont discuté comme avant sur un sujet de physique, notamment sur la question de savoir si la lumière a besoin d'un certain temps pour se propager, ou bien si on l'observe partout à l'instant même où elle est produite. DESCARTES avait adopté cette dernière opinion, reconnue erronée par les recherches modernes. La discussion, commencée de vive voix, fut continuée par écrit, et, après avoir donné un grand

---

[1]) *loc. cit.* p. 160. La lettre est du 17 octobre 1630.

[2]) *loc. cit.* p. 162.

[3]) DESCARTES à MERSENNE, 25 mai 1637. Dans cette lettre il compte BEECKMAN parmi les gens „qui tâchent d'acquerir quelque reputation à fausses en„seignes" (ADAM et TANNERY, t. I, p. 375), et plus tard, 11 octobre 1638 (II, p. 389), en parlant du „Compendium musicae" il dit: „j'auois donné mon escrit „au Sr. BEECMAN, qui, comme vous le savez, en faisoit parade & en ecriuoit „çà & là comme de chose qui estait sienne".

[4]) En octobre 1631. Voir ADAM et TANNERY, t. I, p. 231.

[5]) Voir la lettre du 14 août 1634 de DESCARTES à MERSENNE: „Le sieur „BEECMAN vint icy samedy au soir & me presta le liure de GALILÉE; mais „il l'a remporté a Dort ce matin". ADAM et TANNERY, t. I, p. 303.

nombre de raisons pour fonder sa fausse manière de voir, DESCARTES termine sa lettre [1]) en déclarant que, si BEECKMAN n'est pas convaincu *maintenant*, c'est qu'il en est incapable.

Moins de trois années après BEECKMAN mourut. C'est à cette occasion que DESCARTES, dans une lettre froide mais digne [2]), adressée à COLVIUS, l'ami intime de BEECKMAN, décrit le défunt comme „extrement philosophe", dans le sens de quelqu'un qui, habitué à s'élever par ses pensées au-dessus des tracas quotidiens, accepte avec la résignation d'un sage les vicissitudes de la vie humaine.

Un mot encore, pour finir, sur les reproches que DESCARTES adressa à BEECKMAN. Ce n'est qu'après une étude minutieuse que l'on pourra porter un jugement sur les particularités de ces reproches. M. l'abbé MONCHAMP [3]) a déjà fait une tentative sérieuse dans ce sens, et elle n'a pas abouti en défaveur de BEECKMAN. La découverte du manuscrit permettra certainement de faire encore mieux la lumière sur ce point.

Je me bornerai à dire que des lettres de BEECKMAN à MERSENNE, maintes fois citées par ADAM et TANNERY [4]), il ne résulte absolument pas que BEECKMAN aurait voulu faire passer pour son œuvre propre ce qui se trouvait dans le „*Compendium musicae*" de DESCARTES. Bien au contraire, il mentionne à MERSENNE la source dont il cite quelques passages, et lorsque ce dernier, à propos de quelques autres communications, demande à DESCARTES si ces choses sont de lui, celui-ci nie avec indignation avoir écrit un latin tellement mauvais qu'il ne le comprend même pas.

Pour le moment il n'est pas prouvé que BEECKMAN se soit paré des plumes d'un autre, bien qu'il ait agi contre le désir, exprimé par DESCARTES, de ne communiquer à personne quoi que ce soit de son manuscrit.

Nous pouvons donc probablement attendre en toute tranquillité le résultat du nouvel examen de l'intégrité de BEECKMAN, que l'on ne manquera pas d'établir au moyen de la source nouvellement découverte. A propos de la manière dont BAILLET présentait les choses, LEIBNIZ

[1]) Du 22 août 1634. ADAM et TANNERY, t. I, pp. 307 à 312.

[2]) Du 14 juin 1637. ADAM et TANNERY, t. I, p. 379.

[3]) „ISAAC BEECKMAN et DESCARTES", *Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique*, 3e sér., t. XXIX, pp. 117 à 148, 1895.

[4]) Voir ADAM et TANNERY, t. I, pp. 30, 31 et 114.

déjà fit la remarque: „Il me semble qu'on fait tort à M. ISAAC BEECK-„MAN.... M. DESCARTES donnait un étrange tour aux choses quand il „était piqué contre quelqu'un" [1]).

A ce discours le Secrétaire, M. le Dr. J. BOSSCHA, ajouta ce qui suit:

Bien qu'il ne soit plus nécessaire de recommander la proposition de la Commission, après ce que M. le Prof. KORTEWEG vient de nous communiquer sur les rapports entre BEECKMAN et DESCARTES, je désire pourtant attirer l'attention sur une autre raison encore, qui me paraît conduire à la même conclusion.

Il me semble que la première question qui surgit naturellement chez un physicien, lorsqu'il apprend que le manuscrit de BEECKMAN a été retrouvé, est celle-ci: Contiendrait-il des renseignements au sujet de SIMON STEVIN? En effet, pour le physicien, SIMON STEVIN est un des plus grands génies de la fin du seizième siècle et du commencement du dix-septième, celui qui doit être considéré comme le fondateur de sa science. Dans ses deux travaux: „de Beghinselen der weeghconst" avec la suite: „de Weeghdact", et „de Beginselen van het waterwicht", il a établi d'une façon tout à fait originale les lois de la composition et de la décomposition des forces, et celles de la distribution de la pression dans les liquides pesants, c. à d. la théorie de l'équilibre des corps solides et des liquides: la statique et l'hydrostatique. Dans un autre mémoire, qui était prêt pour l'impression, mais qui a été perdu par une cause encore inconnue, il a traité l'équilibre de l'air. On n'en connaît que le titre: „Het Lochtwicht" (le poids de l'air); mais ce titre suffit déjà pour nous donner une idée de la haute importance que doit avoir eue ce mémoire. En effet, une fois en possession de l'idée, nouvelle à cette époque, que l'air a du poids, l'auteur des „Beginselen van het waterwicht", pour établir aussi les fondements de l'aérostatique, n'avait autre chose à faire que d'appliquer à l'air les propositions qu'il avait démontrées dans cet ouvrage.

Mais il ne paraît pas jusqu'ici que BEECKMAN ait eu connaissance de cet écrit perdu. Tout ce que l'on peut dire avec certitude, c'est que BEECKMAN, lorsque, le 15 juin 1624 à Hazerswoude, il examina, avec la permission de la veuve de STEVIN, les papiers laissés par le

[1]) MONCHAMP. *loc. cit.*, p. 142. Voir aussi ADAM et TANNERY, t. I, p. 169.

grand physicien et ingénieur, n'y rencontra pas le manuscrit sur le „Lochtwicht".

Il ressort néanmoins du Journal, que BEECKMAN a eu connaissance de beaucoup des idées de STEVIN et a attaché une grande importance à tout ce qu'il a pu noter de ses écrits. Outre des notes détaillées sur les Moulins, le Journal contient un extrait, long de 31 pages in-folio, d'un travail de SIMON STEVIN sur „de Crychskonst" (l'art de la guerre), encore resté inconnu sous cette forme.

Or, on peut dire sans exagération de STEVIN que tout ce que l'on peut encore trouver de lui est intéressant au plus haut point. Il mérite toute notre attention, non seulement comme fondateur de la physique et de la mécanique, mais encore au point de vue de l'histoire générale; et même à un point de vue philologique cet homme remarquable a été beaucoup trop peu apprécié.

Dans la période la plus décisive de la guerre de quatre-vingts ans, par laquelle notre patrie conquit son indépendance, il a joué un rôle important, et dans son souci continuel de garder notre langue néerlandaise pure de tout élément étranger, il l'a enrichie d'un trésor d'expressions, digne d'être mis à profit par nos philologues modernes.

On a dit quelquefois de la guerre de 1870 que la victoire a été l'œuvre du maître d'école allemand. C'est là, déformée en paradoxe par exagération partiale, l'expression de cette vérité, que l'issue de cette terrible lutte fut décidée par la culture intellectuelle des commandants de l'armée allemande, et de ceux qu'ils avaient à diriger, par une préparation savante qui tenait compte de toutes les éventualités, par la perfection technique des moyens, enfin par un art militaire élevé au rang d'une science, dans laquelle la victoire appartient aux mieux instruits. Dans le même sens, mais sans tomber dans la même exagération, on peut dire que la conquête de l'indépendance de notre pays, de 1590 à 1600, a été due pour une grande partie à cette heureuse circonstance, que notre héros national, le Prince MAURICE, avait reçu son instruction de SIMON STEVIN. Si STEVIN est trop peu connu sous cet aspect, on doit l'attribuer en premier lieu à lui-même.

En rapportant la mort de l'illustre savant qui découvrit le radium, M. le Prof. POINCARÉ a fait dernièrement, devant l'Académie Française, cette juste remarque, que la renommée ne va guère au devant de ceux qui ne la cherchent pas. Ce n'était pas là le fait de STÉVIN; il aimait l'ombre. De son temps les écrivains avaient la coutume de mentionner

avec quelque ampleur, dans les titres de leurs ouvrages, non seulement leurs qualités, mais aussi les matières traitées, de manière à donner une haute idée de leur importance. Or, STEVIN, dans ses écrits, se nommait simplement d'après son lieu de naissance: SIMON STEVIN van Brugghe, et l'on doit consulter la publication, faite par son fils HENRI STEVIN, de ses œuvres inédites, pour apprendre qu'il était „Surintendant des finances, Administrateur des Domaines, Trésorier du Conseil, Conseiller particulier et mathématicien de Son Altesse le Prince MAURICE, Quartier-Maître général de l'Armée et Inspecteur en chef du Waterstaat des Provinces-Unies." Et telle était sa modestie que, quand il voulut réunir en deux gros volumes in-folio les mémoires immortels que j'ai cités tantôt avec plusieurs autres sur les mathématiques, la cosmographie, la marine, la géographie, la tenue des livres, la castramétation, l'art militaire et la construction des écluses, il ne donna dans le titre et dans la préface d'autre énumération ni d'autre recommandation que celle-ci, que les matières traitées étaient celles dans lesquelles s'était exercée Sa Grâce Princière le Prince MAURICE.

Il en est résulté que plus d'un historien a considéré le Prince MAURICE lui-même comme l'auteur des „Beghinselen der weeghconst" et l'inventeur du parallélogramme des forces, — ou plutôt du triangle des forces, puisque c'est là la forme plus simple que STEVIN donna au théorème fondamental, — et de l'équilibre sur le plan incliné.

Un précepteur dont les connaissances étaient aussi universelles devait se montrer dans toute sa force avec un élève aussi avide de savoir et aussi bien doué. Ce qui prouve bien que STEVIN s'en réjouissait, c'est que, en traitant des problèmes de mathématique ou de mécanique, il ne laissa jamais échapper une occasion de mentionner la solution, donnée par Sa Grâce, et de mettre ainsi en évidence l'intelligence et l'originalité de son disciple.

Ces rapports entre le précepteur et son élève, dont on retrouve sans cesse la preuve, nous donnent l'impression d'une certaine intimité que l'on n'a pas l'habitude de rencontrer dans des ouvrages didactiques.

Par la tendance de son esprit, tout autant que par son caractère, STEVIN doit avoir été pour MAURICE un précepteur particulièrement attrayant. Bien que très versé dans les écrits philosophiques de l'antiquité, STEVIN était un esprit éminemment pratique. Or, c'est là précisément ce qui conduisit MAURICE à l'étude des „Beghinselen der weeghconst." Nous le savons par STEVIN lui-même. Il nous raconte que dès son jeune âge

Maurice était un parfait cavalier et amateur passionné de chevaux. Il voulait connaître à fond l'art de monter à cheval, mais ne parvenait pas à comprendre l'action des divers systèmes de freins et des diverses parties de la bride. Stevin la lui exposa et écrivit pour Maurice un traité particulier „van den Toompranghˮ, où il développait d'une manière facile à comprendre comment les diverses parties de la bride et les diverses façons de la tenir determinent ce que Stevin appelait la „cruautéˮ (wreedheid) de la bride. C'est ainsi que Maurice en vint à apprécier l'utilité des sciences mathémathiques et mécaniques et à apprécier son précepteur lui-même, car ce qu'il voulait apprendre ne devait pas seulement être susceptible d'application, mais devait aussi être exposé d'une façon concise et nette. Maurice en effet n'avait pas beaucoup de temps à sa disposition. Deux ans après qu'il eut, vers l'âge de quinze ans, commencé ses études, il fut mis, comme stadhouder, à la tête de l'armée et les plus lourdes charges de la direction de l'état lui incombèrent. Or, les écrits de Stevin excellent par la concision du style, par leur clarté et leur précision. Ce premier ingénieur militaire de mérite, futur fondateur de la première école d'ingénieurs dans notre pays, était ennemi de la prolixité et de la gravité académiques, telles qu'elles étaient en honneur dans les académies de parade méridionales du temps de Galilée. Il ne trouvait rien d'inconvenant à glisser une pointe d'esprit ou un jeu de mot dans une démonstration mathématique. Ainsi, par exemple, quand il calcule la force à exercer par un piquier, pendant la marche, pour tenir sa lance dans la position convenable. Il trouve 5 livres; mais, dit-il, si l'homme était un maraudeur („snaphaanˮ = attrape-coq) tenant au bout de sa lance un coq attrapé („gesnapte haanˮ), il en serait autrement, et le poulet de 3 livres ferait monter à 15 livres la force nécessaire Maurice, dont les armées exécutaient des mouvements si rapides qu'il était difficile de les approvisionner, n'y aura probablement pas vu grand mal quand un de ses hommes s'emparait d'un poulet, l'occasion s'en présentant; mais, après l'avertissement de Stevin, il n'aura certainement pas toléré que l'homme, pour faire parade, portât sa proie d'une manière qui devait fatiguer inutilement le bras, dont il devait manier l'instant d'après la lance dans le combat.

Dans toutes ses campagnes le Prince Maurice emportait avec lui les traités manuscrits de Stevin sur presque tous les sujets concernant l'art de régner, — e. a. aussi celui sur les usages diplomatiques —, et

c'est, comme dit STEVIN, le danger de les perdre, qui le décida à les faire imprimer. Ce n'est que par hasard, à un endroit de sa géographie, que nous trouvons que STEVIN lui-même, avant d'être quartier-maître général, prit part aux campagnes; il y parle de couches d'argile pétrifiée qu'il rapporte avoir rencontrées lors du creusement des tranchées devant Hulst et Grol [1]). Hulst appartient à la brillante campagne de 1591, où MAURICE, après avoir pris en 14 jours les deux places fortes Zutphen et Deventer, se trouva déjà, au commencement de juillet, avec son armée au nord de notre pays, et s'empara le 2 juillet de Delfzijl et puis des retranchements ennemis dans les Groninger Ommelanden; et dans laquelle, ayant appris, au moment de mettre le siège devant Steenwijk, que le Prince de PARME venait de franchir le Waal près de Nimègue et assiégeait le fort Knotsenburg, il se dirigea en toute hâte vers le sud et battit la cavalerie espagnole, qui pillait la Betuwe, d'une façon si complète, qu'avant la fin de juillet PARME brûla son camp devant Knotsenburg et repassa vivement le Waal, non sans danger pour ses troupes. Sept semaines plus tard nous trouvons MAURICE sur les bords de l'Escaut, et le 21 septembre il s'empare de la place importante de Hulst, après quoi le Prince, revenu à Nimègue, conclut sa campagne par la prise de cette forteresse. Grol faisait partie de la campagne non moins renommée de 1597, lorsque le Prince MAURICE s'empara en trois mois de neuf villes fortifiées et de cinq châteaux-forts, et traversa sept fois une rivière. Des mouvements aussi rapides, des attaques aussi vigoureuses, qui constituaient le caractère particulier des opérations militaires de MAURICE, posaient évidemment de rudes exigences, non seulement à la discipline de ses troupes, mais encore et surtout aux moyens techniques de transport et d'entretien de son armée. SIMON STEVIN en était l'âme, et çà et là on découvre les signes certains de son concours efficace. MAURICE, qui fut avec son neveu et beau-frère GUILLAUME LOUIS, stadhouder de la Frise, le réformateur de l'art militaire, dont l'armée attirait des officiers

[1]) Voir le 2e *Bouck des Eertclootschrifts, van 't Stofroersel des Eertcloots*, pp. 61 et 62. Le Journal de BEECKMAN, p. 224 verso, nous fournit une troisième donnée. BEECKMAN a extrait du „Crychskonst" de STEVIN l'ordre de bataille de la cavalerie devant REES au 26 septembre 1614, représentant la position des divers régiments avec les noms des commandants. Le siège et la prise de Rees constituent une épisode de la guerre entre Clèves et Juliers, à laquelle les Provinces-Unies participèrent par l'envoi, à l'appui de Clèves, d'un corps d'armée commandé par le Prince MAURICE.

de tous les pays, désireux de se perfectionner dans le métier des armes, avait su imposer entre autres à ses soldats l'obligation d'effectuer eux-mêmes, une fois arrivés devant une place à assiéger, les travaux de terrassement pour les tranchées et les batteries, et en premier lieu celui de creuser la première ligne de retranchements, nécessaire pour protéger l'armée contre l'attaque d'un ennemi accourant au secours de la place menacée. Autrefois ce travail, considéré comme trop vil pour celui qui portait les armes, devait être fait par des paysans engagés ou requisitionnés dans ce but; parfois même il était confié à des entrepreneurs. On conçoit facilement combien la mesure de MAURICE faisait gagner de temps, et combien de revers imprévus et irréparables elle évitait. Le travail pouvait commencer dès qu'on était arrivé devant la place, pourvu qu'on eût apporté les outils nécessaires. SIMON STEVIN y pourvut en composant un instrument qui pouvait servir à la fois comme bêche pour une terre molle, comme houe pour une terre dure et comme cognée pour abattre des arbres ou couper leurs racines: c'était une lame de bêche, qui pouvait être fixée sur la tête carrée en fer du manche, ou y pouvait être assujettie de côté; ce qui faisait que, suivant la position de la lame, l'outil pouvait servir comme bêche, comme houe, ou comme cognée. STEVIN a donné à son outil le nom de *„spabijlhou"*, mettant ainsi en pratique sa thèse, que la langue néerlandaise est surtout excellente parce que plus qu'une autre elle contient des mots monosyllabiques, capables de former des mots composés par une combinaison suivant des règles fixes. Dans son patriotisme ardent il n'était pas seulement un défenseur éloquent de la pureté de sa langue maternelle, mais il donnait aussi lui-même l'exemple. Dans aucun de ses écrits, remplis pourtant de termes techniques, on ne rencontre un seul mot emprunté à des langues étrangères [1]). Il écrivit une dissertation pour

[1]) Certaines de ses expressions prouvent que son esprit mathématique faisait des distinctions perdues depuis.

C'est ainsi, par exemple, que selon lui on peut parler d'équilibre („evenwicht") de deux poids, suspendus aux extrémités d'une balance à bras égaux, parce que les poids sont réellement égaux. Mais il n'en est pas de même de deux poids inégaux, suspendus aux extrémités d'une balance dont les bras n'ont pas la même longueur; ceux-là sont en *„evenstaltwicht"*, parce que l'état de repos résulte du *„gestalt"*, c. à. d. de la façon dont les poids agissent sur le système. Pour STEVIN „staltwicht" était donc dans ce cas ce que nous appelons actuellement le moment du poids, en général la force avec laquelle un corps pesant contribue au mouvement du système. C'est ainsi aussi que le „staltwicht" d'un

prouver que le hollandais l'emporte dans l'usage sur toutes les autres langues, et il prétendit avoir sur ARCHIMÈDE l'avantage de pouvoir s'exprimer en hollandais, tandis qu'ARCHIMÈDE devait se contenter du grec. Dans son zèle pour l'avancement du hollandais il trouvait d'ailleurs un allié dans son ami et admirateur HUGO DE GROOT.

Parmi nos compatriotes SIMON STEVIN est surtout et même presque exclusivement connu par son chariot à voiles. Pour ceux qui savent un peu plus de lui, l'expérience mémorable qu'il fit en franchissant en deux heures, avec 28 personnes, la distance de Scheveningen à Petten, une distance de 14 lieues, est en effet un évènement qui symbolise en quelque sorte ses mérites tout particuliers. Dans le véhicule que son génie mécanique avait imaginé, le Prince MAURICE était assis avec lui au gouvernail. Parmi cette société distinguée, dont HUGO DE GROOT fit partie, nous trouvons: le frère du roi de Danemarck, l'ambassadeur de France et d'autres étrangers de nom, entre autres MENDOZA, l'Amirante d'Aragon, qui avait commandé récemment la première ligne de l'armée espagnole à Nieuport, et se trouvait retenu à la Haye comme prisonnier de la bataille qui venait de couronner la série des victoires de l'élève de STEVIN.

Si de nos jours on découvrait quelque part. dans un coin perdu de quelque bibliothèque, un travail encore ignoré de GALILÉE, tout le monde savant en exigerait à coup sûr la publication. Pourquoi alors nous, hollandais, hésiterions-nous, quand on vient de découvrir dans le Journal de BEECKMAN un écrit de SIMON STÉVIN, qui, — si l'on juge les mérites non d'après la renommée publique, mais d'après les progrès réels accomplis par leurs ouvrages —, doit certainement être placé bien au-dessus de GALILÉE.

Le Président remercie les orateurs pour leurs explications et propose, au nom des Directeurs, que la décision soit conforme à l'avis de la Commission; cette proposition est adoptée à l'unanimité.

Puis, M. le Prof. J. C. KAPTEYN fait une conférence sur les courants dans le système stellaire. Cette conférence, illustrée par des figures, est reproduite en entier à la suite de ce programme. [1])

corps placé sur un plan incliné était égal au poids multiplié par le rapport entre la hauteur et la longueur du plan.

[1]) Voir l'article qui fait suite à ce programme.

Enfin quelques nouveaux sujets de concours sont proposés et on nomme comme membres nationaux MM. les Proff. Dr. J. C. Kluyver à Leyden et Dr. J. Cardinaal à Delft, et comme membre étranger M. le Prof. Mac Dougall à New York.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1907.

I.

La Société demande un aperçu critique des diverses théories des phénomènes thermo-électriques.

II.

La Société demande une étude théorique des propriétés magnétiques des corps, fondée sur la théorie des électrons.

III.

On demande une étude expérimentale des conditions de l'existence d'une combinaison solide dissociable, dans le domaine et au-delà des températures critiques des mélanges liquides des deux composantes.

IV.

On demande des recherches expérimentales sur l'influence de l'âge d'un Sol (solution colloïdale) sur sa sensibilité (faculté de coagulation) pour les électrolytes. Cette étude doit se rapporter à plusieurs sols et plusieurs électrolytes.

V.

On demande d'examiner l'influence que les radiations émises par le radium et d'autres analogues exercent sur la sensibilité d'un sol vis à vis des electrolytes.

VI.

Puisque la décomposition des silicates cristallins est un phénomène dont la connaissance est encore très imparfaite, on demande d'étudier la formation des produits de décomposition kaolineux des feldspaths, ainsi que des silicates cristallins plus basiques; on doit considérer aussi les diverses étapes dans lesquelles cette décomposition se produit. (Voir à ce propos: Contributions à la connaissance des produits de décomposition des silicates dans les terrains argileux, volcaniques et latéritiques. *Archives Néerlandaises*, (2), 10, 207, 1905).

VII.

La Société demande des expériences nouvelles et convaincantes relatives à la formation d'hybrides chez les Champignons.

VIII.

On demande de nouvelles recherches concernant la formation de la gomme chez les Drupacées.

IX.

On demande quelle est la signification morphologique, physiologique et paléontologique du passage de deux faisceaux vasculaires de la tige dans les feuilles, ainsi qu'on l'observe dans divers groupes des gymnospermes.

X.

La Société demande de nouvelles recherches relatives à la décomposition des matières albuminoïdes par les microbes, en particulier à propos de la formation d'ammoniac.

XI.

Les taches circulaires (holl. *kringerigheid* ou *kranzigheid*) des pommes de terre sont une maladie qui est actuellement très repandue dans divers

terrains de la Hollande. Les recherches de MM. FRANK („Eisenfleckigkeit der Kartoffeln"; „Kampfbuch gegen die Schädlingen unserer Feldfrüchte") et RITZEMA BOS (*Landbouwkundig Tijdschrift*, 1899, p. 117; 1901, p. 118) ont rendu fort probable que nous n'avons pas affaire ici à une maladie parasitaire. MM. RITZEMA BOS et ADOLF MAYER ont communiqué des observations et des expériences qui prouvent que le mal s'observe surtout dans des terrains pauvres en chaux. Cependant on sait encore fort peu de chose au sujet de ces taches elles-mêmes. On demande donc des recherches plus détaillées sur la cause de cette maladie, et sur la question de savoir s'il existe oui ou non quelque relation entre ce mal et la formation de cavités dans les pommes de terre. (Voir *Tijdschrift over Plantenziekten*, XI, p. 62).

DÉLAI: JUSQU'AU 1er JANVIER 1908.

EXCEPTION FAITE POUR LA QUESTION II.

I.

La Société demande une étude expérimentale de la nature et de la composition chimiques d'une ou plusieurs espèces de tannins, non encore examinés ou dont la connaissance est insuffisante.

II.

La Société demande un aperçu des galles de Phytoptides rencontrées en Hollande, une description précise de leurs habitants, et des détails sur la vie de quelques espèces de Phytoptides.

Délai: jusqu'au 1er janvier 1909.

III.

La Société désire une description des propriétés physiques du caoutchouc et de la gutta-percha, et une comparaison de ces propriétés avec celles d'autres substances capables de se gonfler (ou susceptibles d'imbibition), telles que la gélatine, l'agar, la cellulose, la fécule.

IV.

La Société demande des expériences nouvelles et convaincantes relatives à la formation d'hybrides chez les champignons.

V.

On demande de nouvelles recherches concernant la formation de la gomme chez les Drupacées.

VI.

A propos des considérations exposées dans les *Archives Néerlandaises*, (2), 11, 273, 1906, la Société demande des recherches nouvelles, expérimentales ou prouvées par des expériences, sur les phénomènes de sympathie et d'antipathie des horloges.

VII.

La Société, d'avis qu'il peut être utile de fixer l'attention sur des questions assez simples en elles-mêmes, mais pour la solution desquelles les méthodes d'analyse mathématique existantes ne sont pas entièrement suffisantes, propose la question de concours suivante:

Comment doit-on placer p_1N sphères de rayon R_1 et p_2N sphères de rayon R_2 (N étant un nombre indéterminé), pour qu'ensemble elles occupent un espace aussi restreint que possible?

Quelles sont, si elles existent, p_1 et p_2 étant donnés, les rapports critiques entre R_1 et R_2 pour lesquels une légère variation de ce rapport exige une disposition tout à fait différente des sphères pour arriver au plus petit espace?

Des solutions partielles, des déterminations de limites pour l'espace cherché, le traitement de cas particuliers ou des solutions du problème correspondant dans l'espace à deux dimensions pourront aussi être jugés dignes d'être couronnés, s'ils témoignent d'une originalité et d'une ingéniosité suffisantes.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aux termes d'une décision des Directeurs aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourrait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les manuscrits des réponses ne seront pas rendus.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts. Il en sera toutefois excepté les plis accompagnant des travaux qui seraient reconnus comme n'étant qu'une copie d'ouvrages imprimés, en quel cas les noms des auteurs seront divulgués.

Tout membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins*; une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit de toute autre manière, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés *franco* au Secrétaire de la Société, M. le Dr. J. BOSSCHA, à Harlem.

COURANTS DANS LE SYSTÈME STELLAIRE.

CONFÉRENCE FAITE

PAR

J. C. KAPTEYN,

dans l'Assemblée générale de la Société Hollandaise des Sciences du 19 mai 1906.

Altesse Royale,

Messieurs,

C'est une croyance assez répandue parmi le public que les mouvements des astres sont connus avec une précision presque mathématique.

Cette croyance est exacte ou elle ne l'est pas; cela dépend du point de vue.

On peut dire qu'elle est *exacte* pour ce qui regarde le *soleil*, la *lune* et les *planètes*, c. à d. pour tous les membres de notre système solaire; et les progrès que l'esprit humain a réalisés dans l'étude de ce système sont réellement admirables.

Mais parmi les nombreuses étoiles que nous voyons briller au firmament pendant une nuit claire, il y en a rarement plus de 3 ou 4 qui appartiennent à ces corps célestes.

Tout le reste sont ce que nous sommes convenus d'appeler des étoiles *fixes*. Et pour celles-ci cette croyance est *fausse*. Car nous ne connaissons encore que fort peu de chose de leurs mouvements systématiques; et c'est de ce peu que nous connaissons que je désire vous entretenir aujourd'hui.

Pendant des milliers d'années on a cru que ces étoiles étaient réellement immobiles, ainsi que leur nom l'indique, et leur situation relative était considérée comme invariable. Les anciens croyaient même

qu'elles étaient clouées à une même sphère. Pour expliquer le lever et le coucher des astres, ils admettaient que cette sphère toute entière faisait, en 24 heures, une révolution complète autour d'un axe incliné sur l'horizon.

On ne connaissait alors aucun phénomène qui était en contradiction avec cette idée. Ce n'est qu'au commencement du 18e siècle que l'on reconnut que quelques-unes de ces étoiles, tenues pour *fixes*, avaient un mouvement propre; et depuis cette époque le perfectionnement continuel des méthodes d'observation nous a appris qu'un tel mouvement est la règle.

Mais ces mouvements, il est à peine besoin que je le dise, sont excessivement faibles. Ou plutôt, ils ne le sont pas en réalité, — car nous savons depuis quelques années que la vitesse moyenne des étoiles fixes est à peu près 100 fois plus grande que celle du son, — mais elles nous semblent aussi petites parce que la distance qui nous sépare des étoiles fixes est énormément grande.

Cette lenteur apparente des mouvements que nous observons fait que les détails, p. ex. la *variation de la vitesse en grandeur et en direction*, nous en échappent encore *complètement*.

Et pourtant c'est la connaissance de ces détails qui nous permettrait d'approfondir les causes de ces mouvements. Combien de siècles d'observations minutieuses faudra-t-il encore pour que nous en soyons-là? Je ne saurais vous le dire, mais il en faudra certainement beaucoup.

Cependant vous comprenez bien que les astronomes sont des hommes comme les autres, et que comme tels ils ne sont pas assez désintéressés pour borner *volontairement* leur tâche à un travail, dont profitera exclusivement une postérité éloignée. Il va de soi que, déjà dès maintenant, ils tâchent de profiter des matériaux qu'ils ont réunis, quelque défectueux qu'ils soient, pour trouver une régularité, une *loi* dans les mouvements stellaires.

La carte que vous voyez ici [1]) donne un aperçu de la nature des données dont nous disposons en ce moment; on y trouve tous les mouvements stellaires connus, ce qu'on appelle les *mouvements propres*, du moins ceux qui sont relativement considérables. Comme elle est un peu

[1]) Cette carte a été dressée par M. Gavin J. Burns; mais, comme elle n'a pas encore été publiée, je ne suis pas libre de l'ajouter à cette conférence.

3

trop confuse pour qu'on y puisse bien voir les détails à quelque distance, j'en ai agrandi une petite partie (fig. 1). Cette figure comprend la petite constellation du Triangle, et des portions des constellations voisines: le Bélier, Andromède et les Poissons.

Les tirets qui partent des étoiles représentent leur déplacement pendant 35000 ans. Dans 35000 ans l'étoile *a* sera arrivée en *b*, *c* en *d* et ainsi de suite.

Remarquez bien que les mouvements de la plupart des étoiles nous apparaissent en raccourci. Nous voyons ces mouvements (voir fig. 4, p. XXXIX) en quelque sorte projetés sur une sphère, la sphère céleste. Pour éviter toute confusion possible, je qualifierai d'*astronomique* le mouvement *ab* (fig. 4), tel que nous le voyons, c. à d. projeté, tandis que je nommerai *mouvement dans l'espace* le mouvement *réel* (*AB*).

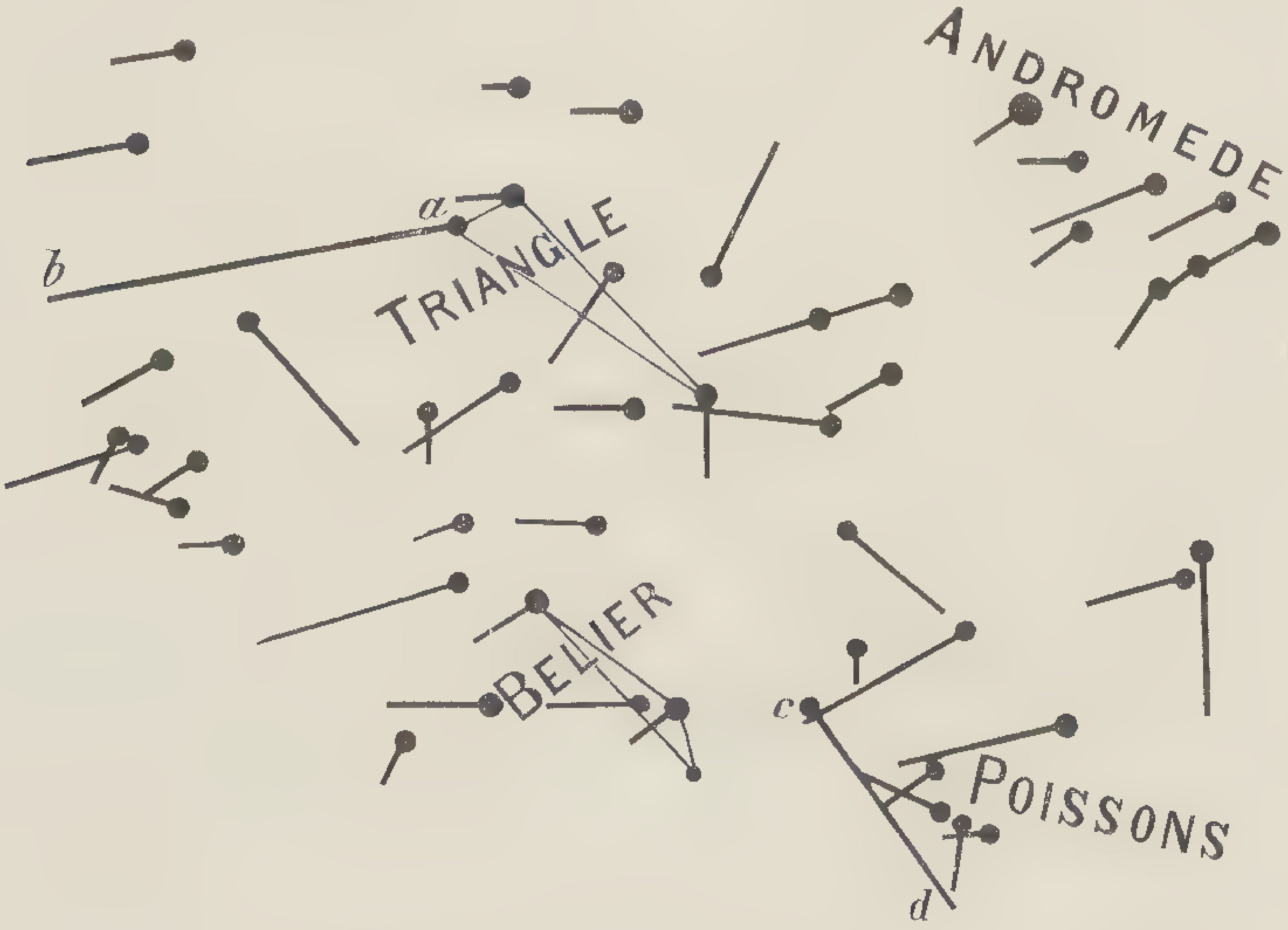


Fig. 1.

Pour la grande masse des étoiles le mouvement est beaucoup plus faible; pour ne pas nuire à la netteté de l'aperçu, j'ai omis ici ces faibles déplacements, mais vous comprenez bien que dans les recherches que l'on a faites on en a tenu compte. Pour ma conférence les mouvements que j'ai représentés suffiront.

Il s'agit maintenant de découvrir quelque ordre dans les mouvements ainsi observés sur toute l'étendue du globe céleste. A première vue on n'en aperçoit guère. Et pourtant, en examinant notre figure 1 de plus

près, on reconnaît que les étoiles qui se dirigent vers la gauche, et un peu vers le bas, prédominent; en d'autres termes, il y a une certaine préférence pour un mouvement vers la gauche et vers le bas.

Pour rendre ce phénomène encore plus apparent, j'ai dessiné la fig. 2, où toutes les étoiles ont été transportées en un même point, notamment au centre de la région considérée [1]), tout en conservant la grandeur et la direction de leur mouvement. C'est ainsi que le mouvement représenté par *ab* dans la fig. 1 est également représenté par *ab* dans la fig. 2; le mouvement *cd* de la fig. 1 est devenu le *cd* de la fig. 2, etc.

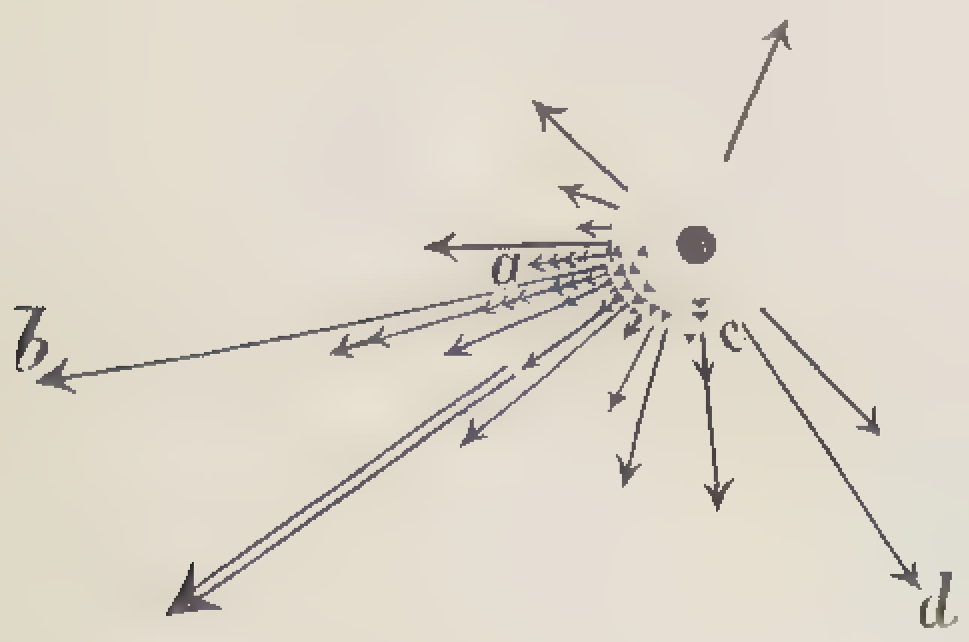


Fig. 2.

Or dans cette fig. 2 la prédominance des mouvements vers le bord inférieur de gauche est bien manifeste. Un seul déplacement est dirigé du côté opposé.

Pour la plupart des régions du ciel on trouve des traces d'une pareille direction privilégiée, plus ou moins cachée parmi un grand nombre d'irrégularités. Dans les cas douteux, et même on peut dire dans *tous* les cas où l'on se propose de déterminer avec une précision aussi grande que possible une préférence éventuelle de direction, le besoin se fait sentir d'une méthode qui permette de découvrir d'une façon *nette* et *précise* cette direction privilégiée, quelque faible que soit son avantage sur les autres.

Si nous admettons *en premier lieu* que le phénomène, dont nous découvrons ici des traces, consiste réellement en ceci, qu'en tous les endroits du ciel il y a *une seule direction* qui est mieux représentée que toutes les autres, il me semble qu'une pareille méthode peut se déduire le mieux des considérations suivantes.

Nous avons supposé dans la fig. 2 que toutes les étoiles étaient transportées au centre de la région considérée, en conservant leur mouvement propre, en grandeur et en direction. Nous devons donc nous figurer qu'en 35000 ans une étoile déterminée se déplace du centre jusqu'en *b*, une deuxième étoile jusqu'en *d*, etc.

[1]) Nous admettons ici que la région considérée est très petite. Dans son application pratique le procédé a été quelque peu modifié, de manière à convenir aussi pour des régions un peu étendues.

Qu'arriverait-il si nous pouvions souder entr'elles, avant leur départ, toutes ces étoiles, supposées de même masse? Chaque étoile s'efforcerait de déplacer le bloc entier dans la direction de son mouvement propre. Et il est clair que le résultat de tous ces efforts serait un mouvement du système entier dans le sens qui est *prépondérant* parmi toutes les directions, c. à d. de ce côté-là pour lequel le mouvement des étoiles manifeste une préférence.

Le mouvement que le bloc stellaire prendrait ainsi, on l'appelle la *résultante* des mouvements Cette résultante fait donc nettement connaître la direction privilégiée, et il est tout naturel de considérer désormais cette résultante comme la *vraie* direction prépondérante. Elle a l'avantage de pouvoir être déterminée par une construction mathématique excessivement simple, et dont la netteté ne laisse rien à désirer.

La résultante ainsi trouvée pour les mouvements de la fig. 2, je l'ai représentée par une flèche double.

Nous sommes arrivés ainsi à cette conclusion, que dans la région de la voûte céleste qui contient la constellation du Triangle, et dans ses environs, les mouvements propres des étoiles sont dirigés de préférence dans la direction de la flèche double.

Ce que nous venons de faire ici pour les étoiles de la constellation du Triangle et les étoiles voisines, on peut le répéter pour toute autre région du ciel. Ceci fait, quand on représente sur un globe les directions préférentielles ainsi trouvées, on obtient un dessin comme celui que j'ai représenté fig. 3. [1])

Après avoir divisé le ciel en 40 parties, on a déterminé pour chacune d'elles la direction prépondérante et on l'a marquée sur un globe. La fig. 3 est une reproduction plane du tracé sur le globe. Il est évident qu'on n'en peut voir la face postérieure, et même les régions du bord ne sont pas bien reconnaissables; mais on en voit néanmoins une partie assez grande pour se faire une idée de la représentation toute entière.

Une loi dans les directions privilégiées saute immédiatement aux yeux. La voici:

Toutes s'écartent d'une même partie du ciel. Si l'on prolonge en

[1]) Cette figure est purement schématique, et *non*, comme la précédente, l'expression d'observations directes.

arrière les directions indiquées par des flèches, elles ne s'entrecoupent pas précisément en un même point, il est vrai, mais elles passent toutes *dans le voisinage* d'un point, qui est indiqué par *A* dans la figure.

Ce *point de divergence* est situé dans la constellation d'*Hercule*, tout près du bord de la constellation de la Lyre.

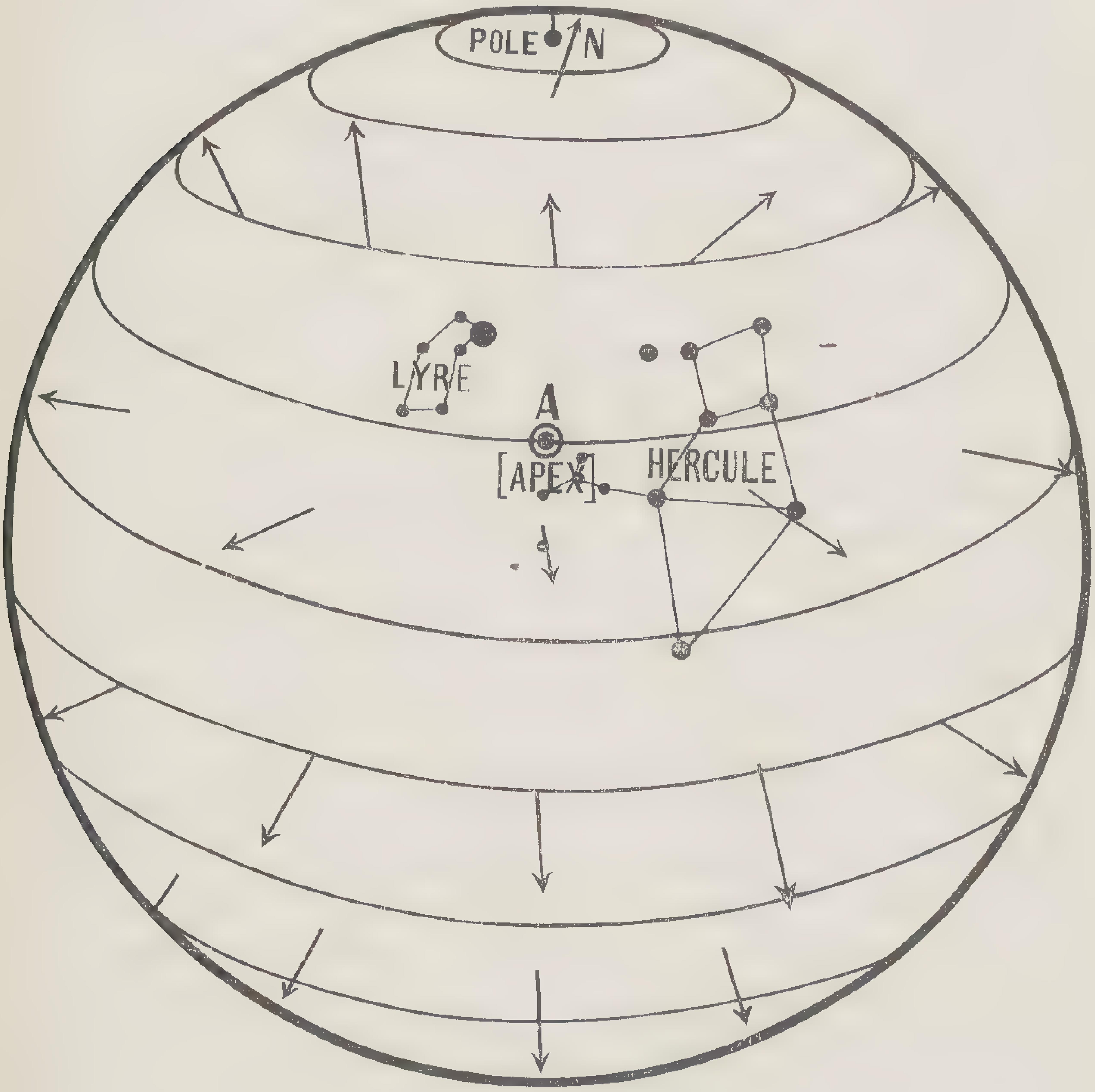


Fig. 3.

Un théorème mathématique bien connu apprend que les flèches, prolongées dans le sens même de leur direction, doivent à peu près s'entrecouper encore une fois en un point diamétralement opposé à *A*. Ce point de convergence est situé dans le voisinage de l'étoile ζ de la constellation du Grand Chien.

Une pareille divergence de directions à partir d'un certain point du

ciel, ou une convergence vers un même point, est un phénomène que l'on observe assez souvent dans la nature.

Chacun connaît ces longues bandes de nuages, en forme de panache, que l'on voit partir d'un même point de l'horizon, et diverger pour se rejoindre de nouveau au point opposé. Ce sont les Bandes polaires.

Mieux connus encore sont les faisceaux de rayons en éventail que l'on observe quand le soleil, avant de se coucher, se cache derrière les nuages d'un ciel moutonneux.

On voit encore le même phénomène dans une grande pluie d'étoiles filantes. Le plus grand nombre de ces météores décrivent des trajectoires qui divergent d'un même point du ciel, le point de rayonnement.

Dans tous ces cas l'explication du phénomène est la même. C'est tout simplement un effet de perspective. Les cirrus, les portions éclairées par le soleil d'une atmosphère trouble, les trajectoires des étoiles filantes, tous sont en réalité parallèles dans l'espace, et notamment parallèles à la droite qui va du point de divergence vers notre œil.

Dans le phénomène qui nous occupe notre conclusion sera donc la même: les étoiles qui nous entourent de tous côtés se meuvent de préférence suivant des trajectoires parallèles, parallèles notamment à la droite qui part du point de divergence dans la constellation d'Hercule et aboutit à notre œil.

Afin de le bien faire voir, je considérerai pour un moment les mouvements des étoiles situées dans le voisinage d'un grand cercle, passant par le point de divergence dans la constellation d'Hercule. Je prendrai le grand cercle passant par ce point et par le pôle Nord; mais mes considérations s'appliqueront à tout autre grand cercle passant par A, car le caractère du phénomène est le même pour tous.

La fig. 4 montre comment se présente à nous, qui rapportons tout à la sphère céleste, un système de mouvements parallèles, dans le plan d'un tel grand cercle. L'observateur se trouve au centre de la sphère en O. Le mouvement AB, que nous projetons sur la sphère, nous apparaît comme un mouvement ab. J'ai dessiné dans la figure un système de mouvements parallèles, et j'ai indiqué comment ils se présentent sur la sphère céleste.

On voit clairement qu'en effet tous les mouvements ainsi représentés divergent à partir d'un point P et convergent vers le point Q, diamétralement opposé.

On remarque sur la figure une autre particularité encore, qui peut servir de contrôle à l'exactitude de notre interprétation de la divergence comme simple effet de perspective. C'est celle-ci:

Aux points *P* et *Q* nous ne remarquons aucun déplacement. A faible distance de ces points les mouvements sont vus fortement raccourcis.

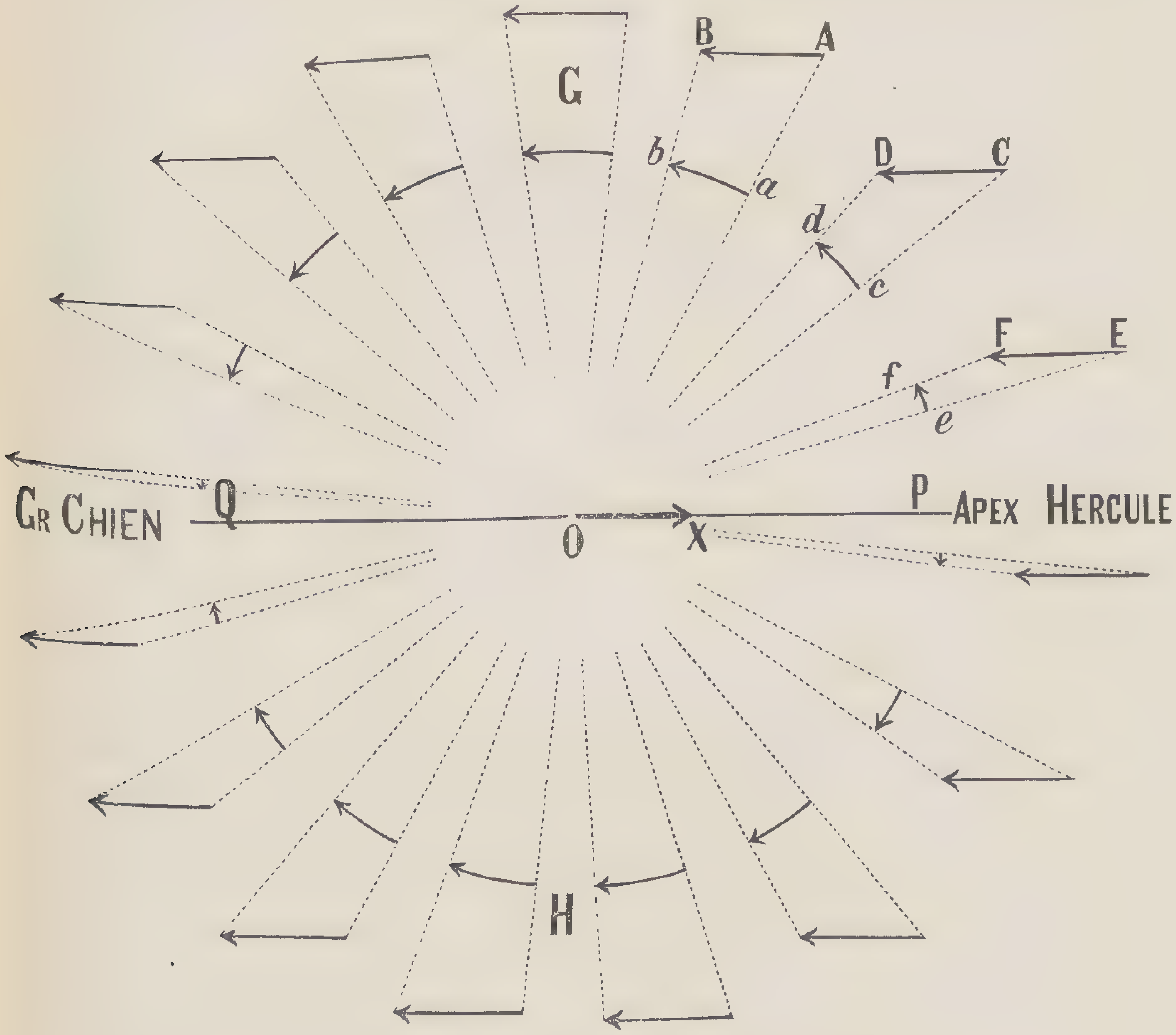


Fig. 4.

A mesure qu'on s'en éloigne davantage, les mouvements semblent de plus en plus forts, et aux points *G* et *H*, placés à égale distance de *P* et *Q*, nous les voyons aussi grands que possible; et pourtant *nous admettons*, — et la figure est construite dans cette hypothèse, — que les flèches qui représentent les mouvements sont toutes égales et sont toutes situées à la même distance de *O* [1]).

[1]) Chaque flèche représente la résultante d'un très grand nombre de mouve-

Or cette particularité est *nettement* accusée dans les mouvements stellaires réellement observés.

Nous avons donc certainement le droit de tirer cette

Conclusion: Les mouvements propres des étoiles manifestent une préférence pour la direction allant de la constellation d'Hercule à notre œil, ou, ce qui revient au même, de notre œil vers la constellation du Grand Chien.

Il reste cependant la question que voici: par rapport à quoi les mouvements sont-ils tels que nous les avons trouvés? Nous ne connaissons en effet que des mouvements *relatifs*. Un mouvement absolu, nous pourrions le déterminer si nous connaissions quelque corps, ou quelque point, dont nous savons qu'il est absolument en repos.

Mais nous ne connaissons ni un pareil corps, ni un pareil point.

Si nous disons donc que les étoiles se déplacent de préférence dans une certaine direction, nous entendons par là qu'elles se meuvent pour la plupart dans une direction déterminée *par rapport à l'un ou l'autre corps que nous supposons être en repos.*

Et quel est ce corps dans notre cas, voilà ce qui ne fait pas le moindre doute.

C'est le point *O*, c. à d. l'observateur, c. à d. la terre. C'est là pourtant un corps dont il serait difficile d'admettre qu'il est en repos; nous savons au contraire qu'*il ne l'est pas*, mais circule autour du soleil.

Aussi faisons-nous mieux de dire que ce mouvement est un mouvement par rapport au soleil, car, dans les cas très rares où les mouvements stellaires se montrent sensiblement différents, vus de la terre et du soleil, on rapporte toujours au soleil le mouvement observé. Cela se fait sans aucune difficulté.

Il nous est donc permis de dire que le point *O* de la fig. 4 représente le soleil, considéré comme immobile. Les mouvements privilégiés des étoiles sont alors représentés par les flèches *AB*, *CD*, *EF* . . . .

Mais si l'on vient maintenant à demander: le soleil est-il réellement en repos? notre réponse sera: nous n'en savons rien *avec certitude* et nous ne le saurons jamais, à moins que l'espoir ne se réalise de ces

ments stellaires. Notre supposition revient donc à admettre que dans toutes les directions la distance moyenne des étoiles à notre système solaire est la même, et que la vitesse moyenne de leurs déplacements est la même aussi.

quelques physiciens, qui ne désespèrent pas de découvrir un corps absolument immobile. Mais vous me permettrez de ne pas entrer dans ces considérations.

Figurez-vous deux trains de chemin de fer arrêtés dans une station. Un voyageur assis à une fenêtre de l'un des deux voit l'autre passer à côté de lui. Mais il ignore si c'est l'autre train qui se met en mouvement, ou bien si c'est celui dans lequel il se trouve qui se meut *en sens inverse*; et même il se pourrait qu'ils se soient mis en mouvement tous les deux à la fois. Son doute est parfaitement motivé. Il ne voit en somme que le mouvement *relatif* des deux trains, et dans cette observation il n'y a rien qui lui permette de conclure à son propre état de repos. Nous savons tous par expérience combien il est aisé de se faire illusion à ce sujet.

Il en est tout à fait de même dans le cas qui nous occupe. Pour nous, qui sommes placés sur la terre, les étoiles passent à côté de nous, de préférence dans une direction venant d'Hercule. Mais il se peut tout aussi bien que ce soit l'inverse qui a lieu en réalité: que cette préférence des mouvements stellaires pour une direction déterminée n'est qu'une illusion, et que c'est nous-mêmes qui nous déplaçons en sens inverse, c. à d. *vers* la constellation d'Hercule, avec la terre, le soleil et notre système solaire tout entier.

Et dans les mouvements que nous observons il n'y a rien qui nous permette de conclure que l'une ou l'autre de ces deux interprétations est la vraie.

Ce sont donc d'autres considérations qui devront nous guider; or voici une pareille considération.

Chaque étoile du firmament est un soleil, et notre soleil n'est pas même un des plus grands parmi la légion d'étoiles. La grande importance qu'a pour nous le soleil tient uniquement à ce qu'il est l'étoile fixe la plus rapprochée de nous. Quelle raison y aurait-il donc d'admettre que notre soleil fût la seule étoile réellement fixe?

Il y au contraire une raison pour *ne pas* l'admettre. En effet, si le soleil avait été en repos à un instant déterminé, l'attraction de toutes les étoiles aurait dû le remettre en mouvement depuis. L'immobilité du soleil ne peut durer qu'un moment.

Il n'y a qu'un point dans tout le système stellaire dont on ne puisse *pas* dire la même chose. Ce point est *le centre de gravité* de tout le

système. Ce point, une fois en repos, doit le rester indéfiniment [1]).

Il est donc naturel et logique de rapporter tous les mouvements dans le grand système stellaire au centre de gravité de ce système.

C'est ainsi, et pour un même motif, que NEWTON rapporta tout mouvement dans notre système planétaire au centre de gravité de ce système. Tout comme il admit l'immobilité du centre de gravité du petit système solaire, nous admettons ici l'immobilité du centre de gravité du grand système stellaire, c. à d. de l'ensemble des étoiles que nous voyons à travers nos lunettes.

Mais en agissant ainsi nous déclarons fausse le représentation de la fig. 4, où le soleil est supposé immobile. Là les étoiles de tout le système se déplacent en majorité dans une même direction. Il faut donc qu'il en soit de même du centre de gravité. Ce mouvement n'est donc pas réel.

Mais alors il faut que ce soit le soleil qui se déplace avec la même vitesse, mais en sens contraire; c. à d. que le soleil doit avoir le mouvement indiqué par la flèche OX, un déplacement vers la constellation d'Hercule, tandis que l'existence d'une direction favorisée parmi les déplacements des étoiles n'est qu'une illusion.

Récapitulons ce qui vient d'être dit jusqu'ici:

Nous avons constaté qu'une certaine régularité est cachée dans l'entrecroisement, inextricable en apparence, des mouvements des étoiles, tels que nous les voyons projetés sur la sphère céleste: il est vrai que toutes les directions sont représentées, mais on reconnaît pourtant, en chaque point du ciel, une certaine préférence pour une direction déterminée.

Ces directions privilégiées présentent cette particularité qu'elles s'écartent d'un même point du ciel, situé dans la constellation d'Hercule.

Ce fait peut être interprêté de deux manieres:

ou bien: Les étoiles se meuvent dans l'espace dans toutes les directions, mais on y reconnaît néanmoins un grand courant universel, qui fait passer le système stellaire à côté du soleil immobile, dans une direction qui va de la constellation d'Hercule vers nous;

[1]) Il n'en serait pas ainsi évidemment s'il existait d'autres systèmes stellaires encore que le grand système que nous connaissons. Mais j'ai crû qu'il valait mieux ne pas parler ici de pareils systèmes, purement hypothétiques.

ou bien: Le soleil se meut, et les mouvements réels des étoiles n'ont pas de résultante; c. à d. qu'il n'y a aucune direction qui soit mieux représentée que les autres, et les étoiles se meuvent, pour autant que nous sachions en ce moment, *sans aucun ordre.*

C'est la dernière manière de voir qui est évidemment la seule rationnelle, et nous en arrivons ainsi à reconnaître le fait, *important au plus haut point*, du mouvement propre du soleil, et avec lui de notre système planétaire tout entier, à travers l'espace Ce fait fut reconnu, moitié par intuition, par F. W. Herschel, rejeté comme insuffisamment établi par Bessel, et définitivement démontré par M. Argelander.

Le point vers lequel le soleil se dirige dans son mouvement, situé dans la constellation d'Hercule, est ordinairement appelé l'*Apex du mouvement solaire*, ou apex tout court.

Voilà donc que la seule régularité, constatée jusqu'ici dans les mouvements stellaires, n'est en somme que la reproduction du mouvement de notre système solaire dans l'espace. Au sujet de la constatation d'une régularité dans les mouvements *réels* des étoiles nous ne sommes donc pas plus avancés. Dans ces mouvements réels nous n'avons trouvé jusqu'ici aucune trace d'ordre.

Remarquons pourtant que nous sommes partis de cette hypothèse (voir p. XXXV), que la régularité qui se manifeste dans les mouvements „consiste en ceci, qu'en tous les endroits du ciel il y a *une seule direction* qui est mieux représentée que toutes les autres". C'est cette supposition qui nous a conduit à faire usage de la résultante. Cette résultante a l'avantage de déterminer, d'une façon nette et précise, la direction *principale* du mouvement; c'est ce qui a rendu son emploi fertile; elle nous a permis d'établir le mouvement du soleil à travers l'espace. Mais il est évident que la considération de la *résultante* ne peut pas être substituée *complètement* à la considération des mouvements eux-mêmes, car elle ne tient pas compte de toute autre régularité possible.

Et pourtant on conçoit que d'autres régularités ne sont pas exclues a priori.

Ainsi, par exemple, il se pourrait qu'à côté d'une préférence pour une certaine direction, il y eût aussi une préférence pour un mouvement *parallèle* à un certain plan, en particulier parallèle au plan de la Voie lactée. Une pareille éventualité est même assez probable a priori,

car elle expliquerait comment il se fait qu'il existe encore toujours une Voie lactée.

La Voie lactée est cette large bande du ciel, qui est beaucoup plus riche en étoiles que le reste de la voûte céleste, et qui nous apparaît pour cette raison comme une bande lumineuse au firmament.

Or, s'il est vrai que les mouvements stellaires s'effectuent dans toutes les directions, sans préférence aucune, il semble qu'au bout d'un certain temps la Voie lactée doive se dissiper complètement. Cela peut durer des millions d'années, mais cela paraît inévitable. Et comme il y a tout lieu de croire que le monde céleste existe déjà des millions d'années, dans l'état à peu près où nous le connaissons, il est assez étonnant même que cette dissipation de la Voie lactée ne soit pas depuis longtemps un fait accompli.

Un mouvement systématique des étoiles *parallèlement* au plan de la Voie lactée rendrait compte de sa persistance.

De pareilles considérations ont fait que M. Schönfeld, et bien d'autres encore après lui, se sont occupés d'examiner si le système stellaire tout entier ne serait pas animé par hasard d'une révolution autour de l'axe de la Voie lactée. Moi-même j'ai poursuivi cette idée, il y a deux ans, d'une façon plus générale, et j'ai tâché de découvrir une préférence possible pour des mouvements dans des plans parallèles à la Voie lactée, ces mouvements étant pour le reste sans ordre *dans* ces plans mêmes.

On peut dire qu'on n'a pas constaté de traces certaines de la rotation de Schönfeld. Et de même les traces que j'ai pu trouver de la préférence que j'avais présumée sont tellement faibles que je n'ai pas crû devoir publier mes résultats.

Il semble donc qu'il soit nécessaire de suivre une voie plus directe.

Voilà pourquoi nous ne continuerons pas à baser de nouveaux raisonnement sur les considérations de tantôt, mais nous reprendrons la question *ab ovo*. Seulement nous admettrons désormais comme fait établi que notre système solaire se meut à travers l'espace. Et nous allons maintenant:

a. examiner comment doivent se présenter à nous les mouvements astronomiques des étoiles, quand ils sont réellement désordonnés, mais sont observés d'une station qui se déplace dans l'espace; c'est ce que j'appellerai la distribution *idéale* des mouvements propres;

b. examiner si la distribution réelle des mouvements propres observés s'accorde, oui ou non, avec une pareille distribution idéale.

Si cet accord existe en effet, il n'y aura pas pour nous la moindre raison de douter du désordre absolu des mouvements réels. Mais si l'accord entre la distribution réelle des mouvements et la distribution idéale n'existe *pas*, nous aurons la preuve que nous n'avons *pas* affaire à des mouvements absolument désordonnés, et il y aura lieu de chercher des indications au sujet de la voie à suivre pour pénétrer la signification réelle des écarts trouvés.

Figurons-nous un groupe d'étoiles très rapprochées sur la voûte céleste, tellement rapprochées que nous pouvons supposer que nous les voyons au même point S du ciel (fig. 5).

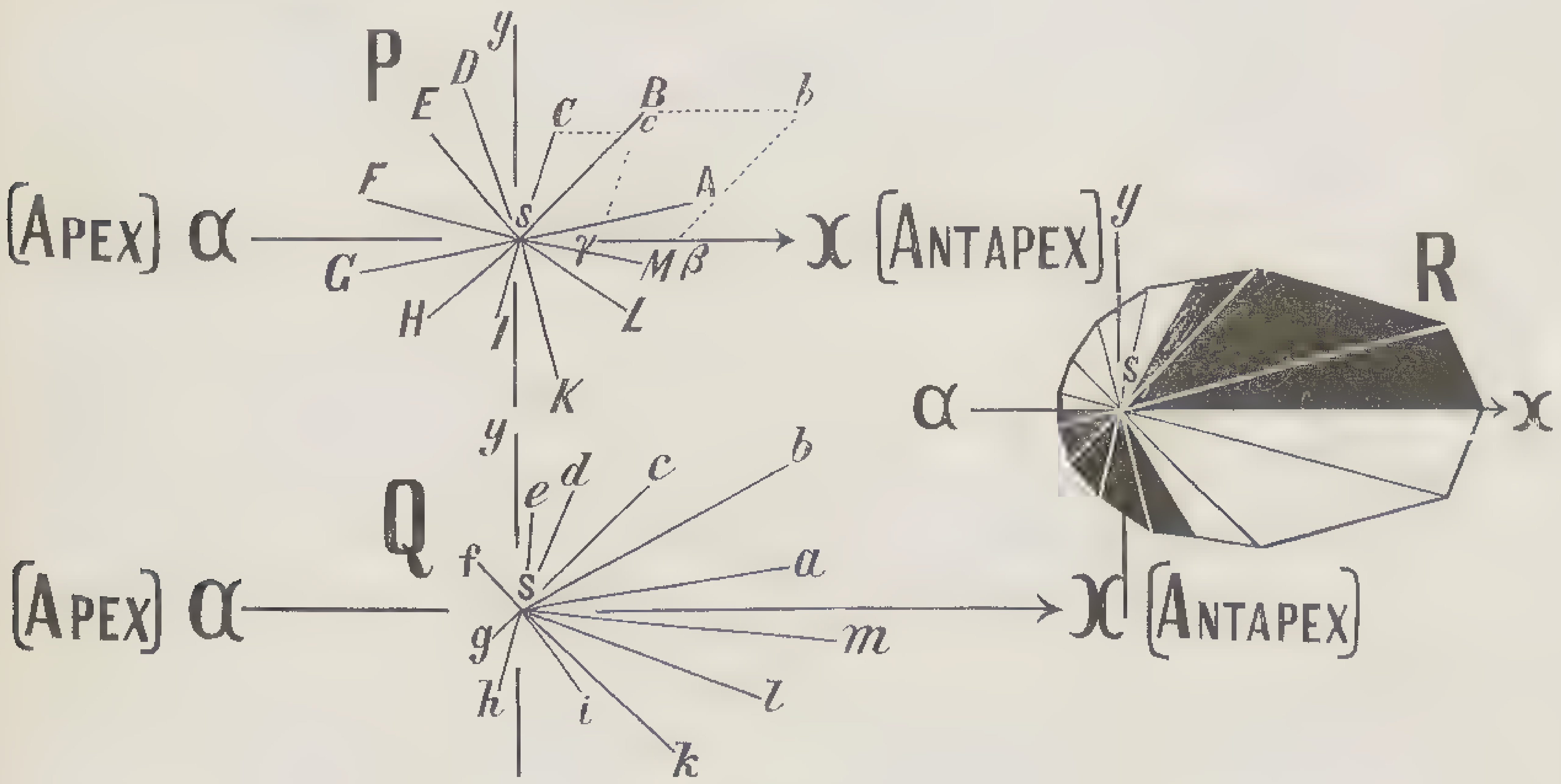


Fig. 5.

Si les mouvements stellaires *vrais* sont effectivement désordonnés, il faut qu'ils soient distribués en quelque sorte de la façon représentée par la fig. 5 P; toutes les directions doivent être à peu près également représentées, sans aucun avantage pour l'une d'entr'elles.

Les étoiles que vous voyez ici groupées en S se déplacent en 35000 ans de S vers les points A, B, C etc. de la voûte céleste. Si nous ne nous mouvions pas avec notre système solaire, nous verrions ces déplacements se produire ainsi. Mais, puisque notre système solaire se déplace dans la direction $x\alpha$, il *semble* que les étoiles rétrogradent dans la direction αx. Ainsi, en même temps que nous voyons les étoiles effectuer les mouvements réels SA, SB, ..., nous les voyons reculer, avec cette conséquence qu'elles atteignent non pas les points A, B, C, ... mais les points a, b, c, ...

Les mouvements que nous *observons* ne sont donc *pas* les mouvements réels SA, SB . . . , mais les déplacements Sa, Sb, que j'ai tracés séparément dans la fig. 5 Q.

Nous pouvons donc dire:

si les mouvements réels des étoiles s'effectuent sans aucun ordre, comme dans la fig. 5 P,

et *si* nous autres, habitants de la terre, nous sommes emportés à travers l'espace avec le soleil et tout le système planétaire,

à nos yeux les mouvements stellaires en un point du ciel doivent paraître distribués comme dans la fig. 5 Q.

La fig. 5 Q donne ainsi la distribution *idéale* des mouvements propres. On reconnaît nettement dans cette figure une prédominence de la direction Sx, c. à d. d'une direction s'éloignant de l'apex. Les mouvements dans cette direction ne sont pas seulement les plus nombreux, il sont encore les plus forts; et tout ceci est d'accord avec ce que j'ai dit dans la première partie de ma conférence.

Pour ne pas trop compliquer la figure, je n'y ai marqué qu'une douzaine d'étoiles. Dans un examen quelque peu détaillé on en aura aisément une centaine ou plus, et l'enchevêtrement des lignes rend alors le tracé confus. On obtient une image bien meilleure et bien plus intuitive en traçant à partir du point S, comme dans la fig. 5 R, une douzaine de droites, à des distances angulaires égales, et en portant sur chacune d'elle la somme de tous les déplacements contenus dans le douzième environnant. En reliant enfin par des droites les extrémités des rayons ainsi tracés, on obtient une figure dans le genre de la fig. 5 R. Une pareille figure, je l'appellerai tout simplement une *figure MP*.

Dans le cas ici considéré de mouvements absolument désordonnés, il faut évidemment que ces figures *MP* soient symétriques par rapport à la ligne αx, passant par l'apex. En effet, si dans la fig. 5 P les mouvements sont réellement désordonnés, il faut que de part et d'autre de toute droite passant par S les mouvements propres soient représentés à peu près en nombre égal et avec la même grandeur. S'il n'en était pas ainsi, et s'il y avait p. ex. un plus grand nombre de déplacements au dessus de αx qu'au dessous, il y aurait une *préférence* pour des mouvements propres dirigés vers le haut, et l'irrégularité des mouvements ne serait plus parfaite.

Or, comme nous l'avons dit, le mouvement propre du soleil fait rétrograder tous les points A, B, C . . . dans la direction opposée Sx.

Par là est rompue la symétrie de la figure par rapport à une ligne Sy p. ex., puisque la rétrocession vers la droite donne la prédominance aux déplacements vers la droite de Sy. Il est clair qu'on peut dire la même chose, à un degré plus ou moins fort, de toute autre ligne, sauf de la droite ax. Des deux côtés de *celle-ci* s'opère identiquement la même chose. La fig. 5 Q, dans laquelle la fig. 5 P est transformée par le mouvement solaire, est donc symétrique par rapport à la ligne ax, comme je le disais.

Pour un manque d'ordre absolu des mouvements stellaires, les figures MP doivent donc ressembler assez bien à la fig. 5 R, *où la droite dirigée vers l'apex est un axe de symétrie.*

On comprendra d'ailleurs aussi, sans plus ample démonstration, que le rayon Sx doit être le plus grand et qu'à partir de celui-là le rayon doit aller graduellement en diminuant.

En résumé:

Si les mouvements stellaires s'effectuent sans ordre, les figures MP doivent présenter:

un seul axe de symétrie, qui doit passer par S et par l'apex;

un seul rayon maximum dans la direction opposée à l'apex.

Nous avons à examiner maintenant si la distribution des mouvements propres, telle que nous l'observons en réalité, s'accorde oui ou non avec cette figure. S'il y accord entre les deux il n'y a aucune raison de douter du désordre des mouvements. Mais si cet accord n'existe *pas*, nous y verrons la preuve qu'il y a dans ces mouvements une certaine régularité.

Pour rendre la comparaison encore plus aisée, j'ai laissé en blanc, à la partie inférieure de la figure MP (fig. 5 R), un secteur de 60° et j'ai noirci le secteur symétrique de la moitié supérieure de la figure; le reste de la moitié supérieure est resté blanc et la partie symétrique inférieure a de nouveau été noircie. S'il y a symétrie (comme cela a réellement lieu dans la fig. 5 R), la figure a autant de blanc que de noir, et les portions blanches et noires sont égales deux à deux.

La fig. 6 fait voir comment il est satisfait à cette condition de symétrie sur la voûte céleste.

Pour ne pas surcharger la figure, j'ai représenté seulement 10 des 28 tracés MP que j'ai construits; j'ai pris ceux qui montrent le mieux la particularité sur laquelle je désire attirer l'attention.

Un fait déjà bien remarquable, c'est que les tracés les plus caractéristiques ont *tous* été obtenus dans des régions voisines des pôles de la Voie lactée, et qu'*ils sont à peu près identiques.* Les tracés II, III, IV avoisinent le pôle Sud de la Voie lactée, les tracés VII à XIII le pôle Nord [1]).

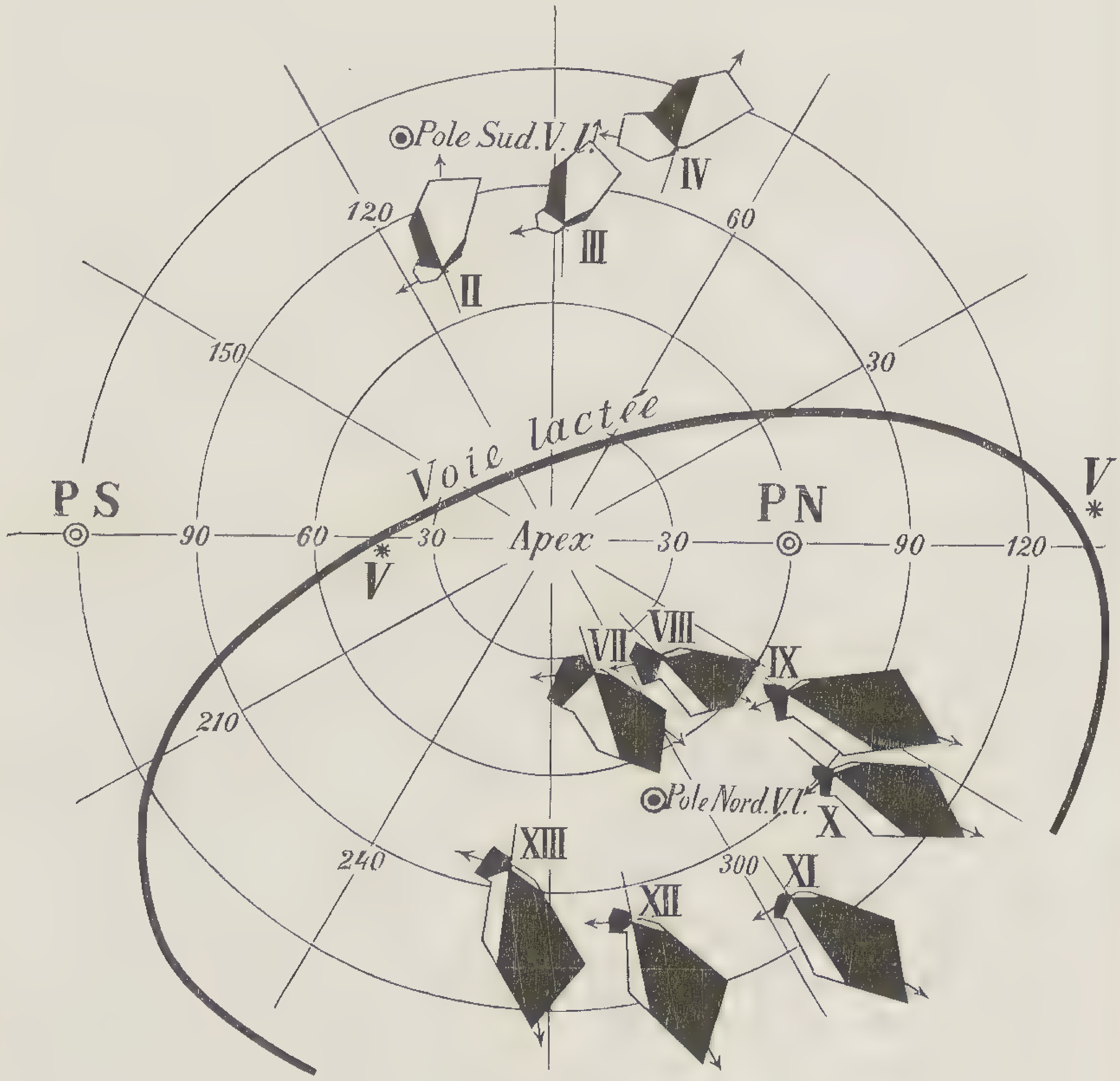


Fig. 6.

On remarque immédiatement que près du pôle Nord de la Voie lactée ce sont les secteurs noirs qui prédominent, près du pôle Sud les secteurs blancs.

[1]) Pour l'hemisphère Sud, à partir de 20° ou 30° de déclinaison sud, les données relatives aux mouvements propres sont fort insuffisantes. C'est pour cette raison que mes recherches ne portent que sur des étoiles comprises entre la déclinaison — 30° et le pôle Nord. Voilà comment il se fait que dans le voisinage du pôle Sud de la Voie lactée les tracés sont moins nombreux.

Au premier coup d'œil les parties qui sont détournées de l'apex (j'ai placé celui-ci au centre du dessin) attirent surtout l'attention. Ainsi p. ex. la grande portion noire de XII est manifestement plus grande que la portion blanche correspondante. Mais, en y regardant de près, on constate que du côté tourné vers l'apex la dissymétrie n'est pas moins grande. La petite portion noire de XII est incomparablement plus grande que le champ blanc correspondant. Nous retrouvons la même chose dans tous les tracés voisins du pôle Nord. Près du pôle Sud nous observons précisément le contraire.

Ainsi donc:

Les figures *MP*, qui reproduisent les mouvements propres réellement observés, n'offrent aucun axe de symétrie, du moins passant par le véritable centre *S* (voir fig. 5 R) de la figure, c. à d. par l'apex. Les figures sont pour ainsi dire *brisées*.

De plus la longueur des rayons n'augmente pas régulièrement à mesure qu'on s'éloigne de *Sz*; il y a plutôt *deux* maxima.

Nous avons vu plus haut que, dans le cas d'un désordre complet des mouvements vrais, les figures *MP* devraient présenter:

un seul axe de symétrie passant par l'apex,

un seul rayon maximum détourné de l'apex.

Nous trouvons au contraire:

aucun axe de symétrie, et

deux rayons maxima.

Nous concluons donc:

Les mouvements vrais ne s'effectuent pas sans ordre.

Nous voyons percer une certaine régularité réelle. Quelle est maintenant cette régularité?

Une des voies différentes que j'ai suivies pour tâcher de m'en faire une idée est la suivante. Je sais bien qu'elle n'est pas à l'abri de toute objection, mais pour le moment il s'agissait uniquement d'obtenir quelque indication. Cette indication une fois obtenue, il n'est pas bien difficile de développer une théorie exacte.

Dans la figure idéale 5 R on peut se figurer que la ligne de symétrie se compose de deux parties. L'une *Sx* est la ligne de symétrie des étoiles qui s'éloignent de l'apex, et que j'appellerai les étoiles à mouvement *direct*; l'autre *Sz* est celle des étoiles qui se rapprochent de l'apex, ou à mouvement *rétrograde*. Ces deux droites sont dans le prolongement l'une de l'autre, et passent par l'apex.

Dans les figures *MP* de la figure 6, les droites passant par l'apex, que j'ai quelque peu prolongées, ne sont plus, comme on voit, les vrais axes de symétrie. Il semble que les étoiles à mouvement *direct* aient *pour elles-mêmes* un axe de symétrie, mais il est dirigé autrement. Ce sont à peu près les lignes que, dans la figure 6, j'ai indiquées par des flèches. De même, bien qu'à un degré plus faible, les étoiles *rétrogrades* possèdent un axe de symétrie propre, que j'ai également indiqué, avec une approximation grossière, par des flèches. Mais ces deux axes de symétrie ne sont plus dans le prolongement l'un de l'autre; ils font entr'eux un certain angle [1]).

Les figures *MP* ne présentent pas seulement deux axes de symétrie, elles offrent aussi *deux* rayons maxima.

Pour toutes les figures *MP* dont je disposais, et dont je n'ai reproduit qu'une dizaine sur la figure 6, j'ai déterminé avec soin les axes de symétrie pour les deux groupes d'étoiles. J'ai indiqué ensuite ces axes sur un globe céleste et j'ai pu constater alors nettement ce fait:

1. que les axes de symétrie des étoiles *directes*, pris isolément et prolongés en sens inverse, divergent, à très peu près, d'un même point du ciel;

2. que les axes de symétrie des étoiles *rétrogrades*, pris isolément, présentent une propriété analogue [2]).

La fig. 6 montre clairement qu'il en est ainsi, car les flèches du côté du mouvement direct indiquent réellement des directions qui s'écartent *exactement* d'un même point *V* du ciel. Il en est de même des flèches du côté rétrograde. J'ai déjà fait remarquer, et on le voit clairement, que ces directions coïncident à peu près avec les axes de symétrie partiels.

Ce fait nous apprend pour ainsi dire tout naturellement la signification probable du phénomène observé. Nous avons vu tantôt que, si le soleil se meut à travers un système d'étoiles qui se déplacent sans aucun ordre, les figures *MP* doivent présenter un seul axe de symétrie, un seul rayon maximum et un seul point de divergence des axes de symétrie. Mais cette conclusion, nous pouvons la formuler d'une autre manière encore, et cela est nécessaire pour les considérations qui suivront.

[1]) A cause de l'inclinaison de ces deux directions l'une sur l'autre, il n'est plus tout à fait exact de parler de mouvement *direct* et de mouvement *rétrograde*. Aussi ne doit-on pas attendre une grande précision de cette méthode.

[2]) Les deux points de divergence sont distants d'environ 140°.

Dans la première partie de ma conférence j'ai dit que les observations s'expliquent tout aussi bien en admettant un mouvement de notre système solaire dans la direction de la constellation d'Hercule, qu'en admettant que le soleil est immobile et que les mouvements des étoiles consistent en partie en un courant dans la direction opposée. Il s'ensuit que nous pouvons tout aussi bien dire qu'un courant stellaire où les trajectoires ont une tendance à être parallèles est caractérisé par des figures *MP* offrant un seul axe de symétrie, un seul rayon maximum et un seul point de divergence. En réalité nous trouvons des figures *MP* avec *deux* axes de symétrie, *deux* maxima, *deux* points de divergence.

La conclusion s'impose donc :

Il y a *deux* courants stellaires dans lesquels les étoiles se meuvent suivant des trajectoires de préférence parallèles. *Tels que nous les observons*, ces deux courants ont des directions qui forment entr'elles un angle d'environ 140° (distance des points de divergence).

Je dis tels que nous les observons, parce que le mouvement observé ne peut représenter le mouvement réel que dans le cas où le système solaire est lui-même immobile. Or cela est inadmissible, ainsi que je l'ai déjà exposé plus haut. Nous nous trouvons donc devant cette question: jusqu'à quel point ces mouvements s'expliquent-ils par un déplacement de notre système solaire?

Dans cette question, il se présente une difficulté que nous ne rencontrerions pas, s'il n'y avait qu'un seul courant stellaire. Un seul courant, en effet, nous venons de le voir, peut parfaitement s'expliquer en admettant que le système solaire se meut *en sens contraire*. Mais maintenant que nous avons deux courants, cette explication ne suffit *plus*. Il est en effet impossible que le soleil se meuve à la fois en sens inverse de deux directions, orientées d'une façon tout à fait différente.

Et pourtant le soleil doit avoir un mouvement dans l'espace, dont nous devons trouver le reflet dans les mouvements des étoiles. Il faut que les étoiles semblent s'écarter du point vers lequel le soleil se dirige. Mais il faut maintenant en outre qu'il existe un certain ordre dans les mouvements réels des étoiles.

Comment séparer ces deux éléments?

D'une manière bien simple. Il suffit de rapporter tous les mouvements au centre de gravité du système stellaire.

Le temps ne me permet pas de vous exposer la façon, très simple du reste, dont cette opération peut s'effectuer. Je me contenterai de

vous communiquer le résultat, pour le cas où les étoiles sont également partagées entre les deux courants. Dans ce cas:

1°. le mouvement du soleil se déduit encore de la résultante totale, et est donc encore tel que nous l'avons trouvé tantôt;

2°. les courants principaux dans les mouvements propres des étoiles ont des directions *diamétralement opposées*, et il est aisé d'indiquer quelle est leur direction.

J'ai déjà dit que la manière dont nous arrivons à ce résultat n'est pas rigoureuse; mais cela n'importe guère. Une fois en possession de cette idée, ne fût-elle qu'une *conjecture*, que la distribution singulière des mouvements propres est la conséquence des deux courants (dont les directions sont alors nécessairement diamétralement opposées), tandis que notre système solaire se déplace dans une autre direction, la question de la détermination de ces directions, et aussi des vitesses, peut être résolue, en toute rigueur et sans grande difficulté, à l'aide de quelques hypothèses bien simples. Et cette théorie rigoureuse nous apprend qu'en effet la singularité observée dans la distribution des mouvements propres s'explique d'une manière fort satisfaisante. On retrouve que le mouvement du système solaire est dirigé vers la constellation d'Hercule; de plus, un des courants principaux se dirige à peu près vers l'étoile ξ d'Orion, et l'autre est dirigé vers un point diamétralement opposé de la voûte céleste.

Je ne prétends *pas* que les étoiles se meuvent exclusivement dans l'une ou l'autre de ces deux directions; je ne fais qu'affirmer que dans ces deux directions il se meut un plus grand nombre d'étoiles que dans d'autres. [1]) Le nombre des étoiles dont la direction de mouvement s'écarte de celles-là devient de plus en plus petit à mesure que l'écart est plus grand.

On peut aisément s'imaginer que le phénomène est le résultat de la pénétration de deux essaims d'étoiles. Cette pénétration serait même tellement avancée que, de notre point de vue, nous voyons dans toutes les directions des membres de ces *deux* essaims.

Toute cette théorie est basée sur l'observation astronomique des mouvements propres des étoiles.

---

[1]) Dans toute cette discussion nous *admettons* une distribution symétrique des directions des mouvements dans l'espace autour de l'axe principal des deux courants opposés. Notre connaissance encore fort imparfaite de ces mouvements nous oblige à faire cette hypothèse.

Le temps me manque pour vous exposer comment cette théorie peut être soumise à un contrôle au moyen d'observations de toute autre nature, notamment à l'aide de données fournies par le spectroscope. Je me contenterai de dire que ces données d'observation, pour autant qu'elles ont été publiées, sont encore trop peu nombreuses pour donner des résultats décisifs. Cependant, ce que l'on peut en déduire est d'accord avec la théorie que je viens de développer.

La preuve décisive ne pourra être fournie que quand l'observatoire de Lick aura publié toutes les données qu'on y a déjà recueillies. Mais toutes mes tentatives pour provoquer une pareille publication, ou même pour engager l'astronome de Lick à se servir de ses données pour soumettre la théorie à un contrôle, ont malheureusement échoué.

Et cela est fort regrettable. Car, si la théorie se vérifiait, il y aurait lieu d'entreprendre beaucoup de nouvelles recherches, pour trouver la réponse à des questions comme les suivantes:

Devons-nous nous figurer que primitivement l'espace était traversé par deux essaims indépendants d'étoiles, dans le genre de ceux que nous connaissons, à une plus petite échelle, dans les courants de météorites? Que ces essaims se sont rencontrés à une époque fort reculée et ont pénétré l'un dans l'autre? Et enfin que les écarts dans les directions et dans les vitesses ont pris naissance par des attractions mutuelles, soit entre membres d'un même courant, soit de membres d'un des courants sur des membres de l'autre?

Et s'il en est réellement ainsi, les mouvements que nous observons p. ex. dans le groupe des Hyades, où, maintenant encore, un grand nombre d'étoiles se meuvent parallèlement et avec des vitesses assez bien égales, seraient-ils des restes d'un des courants primitifs, qui n'ont presque pas été troublés parce qu'ils ont traversé une portion relativement vide de l'espace? [1])

Dans le croisement de ces deux courants, dont la rencontre remonte certainement à des millions d'années, ne s'est-il jamais produit de collision, ou du moins des rapprochements tels que les corps qui se sont rencontrés se sont mis à graviter l'un autour de l'autre? Se peut-il qu'on doive chercher dans un pareil phénomène l'explication des diverses propriétés des étoiles à hélium:

[1]) La région des Hyades est en effet très pauvre en étoiles à faible éclat. Du moins les nombreuses photographies que le laboratoire de Groningue possède de cette région sont toutes remarquablement pauvres en étoiles.

grand éclat,

mouvement très faible,

proportion très élevée d'étoiles doubles très rapprochées (étoiles doubles spectroscopiques)?

Et puis: quelle relation y a-t-il entre ces courants et le phénomène de la Voie lactée?

Ou bien n'avons-nous *pas* affaire à des courants primitivement indépendants, et les mouvements observés doivent-ils être attribués tout simplement à la forme primitive et la distribution de la densité dans la nébuleuse que nous appelons notre système stellaire?

Je m'arrêterai dans l'énumération de ces questions, et je finirai en exprimant le souhait, que nous disposions bientôt des éléments, nécessaires pour donner à la théorie entière le degré de certitude qui nous permettra d'en faire à l'avenir la base de nouvelles recherches.

Série II, Tome XI. 3940 1e et 2e Livraisons.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1906.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

RÉSULTATS ET PROBLÈMES DE LA THÉORIE DES ÉLECTRONS.

Conférence faite le 20 décembre 1904 dans la Société Electrotechnique de Berlin,

PAR

H. A. LORENTZ. [1])

En réponse à l'invitation que la commission technique de votre société m'a fait l'honneur de m'adresser, je vous parlerai ce soir de la branche la plus jeune de la science de l'électricité, de la théorie des électrons. Le sujet est tellement vaste, que je ne puis songer à l'épuiser dans le temps bien court dont je pourrai disposer. Permettez moi donc de vous en donner un aperçu général, et de ne considérer de plus près qu'un petit nombre de questions, choisies dans la multitude des phénomènes.

Il est presque inutile de vous dire, qu'on entend par électrons des particules excessivement petites, chargées d'électricité; nous admettons qu'elles existent en quantités innombrables dans tous les corps solides, liquides et gazeux, et c'est par leur groupement, leur mouvement, leur action, que nous nous proposons d'expliquer tous les phénomènes électromagnétiques que présentent ces corps.

Nous nous figurons p. ex. qu'un conducteur chargé porte à sa surface

[1]) Comme on m'avait exprimé le désir de me voir traiter ce sujet avec un peu plus de détails, j'ai ajouté à ma conférence, en dehors de quelques développements de moindre importance, à propos de l'application de la théorie des électrons aux métaux, quelques considérations sur les phénomènes thermoélectriques et sur le phénomène de HALL, empruntées à un mémoire qui n'était pas encore achevé à l'époque où j'ai tenu ce discours. De plus, j'ai ajouté quelques notes qu'on trouvera à la fin.

Leyden, avril 1905. H. A. L.

une mince couche de pareilles particules, positives ou négatives. Si nous avons affaire à un courant électrique dans un fil métallique, nous nous représentons que les particules positives se déplacent dans un sens, ou les négatives dans l'autre; il se peut même que les deux mouvements se produisent à la fois, de sorte qu'on peut parler alors d'un „courant double''.

Ce mouvement, que nous désignons sous le nom de courant électrique, est régulier, ordonné. Mais, partout où il y a une résistance à vaincre, il se transforme en un mouvement thermique, désordonné. C'est ainsi que les fils de charbon de nos lampes électriques sont portés à l'incandescence; les électrons qui y sont animés d'un vif mouvement de va et vient y deviennent les centres d'un rayonnement de lumière et de chaleur.

Si maintenant ces rayons se propagent dans un espace vide, c. à d. dans l'éther libre, nous sommes débarrassés des électrons pour un instant, car il n'y a pas d'électrons dans l'éther. Mais bientôt le rayon frappe un corps dans lequel il est réfracté, qu'il échauffe, ou dans lequel il produit l'une ou l'autre action chimique; nous pouvons dire alors qu'il est repris par les électrons. Ceux-ci existent dans le verre des prismes et des lentilles et dans la couche sensible d'une plaque photographique, où ils jouissent, il est vrai, d'une liberté moins grande que dans un métal, mais où pourtant ils ne sont pas tout à fait immobiles. Ils n'attendent qu'un rayon lumineux pour entrer en vibration, et influencer ainsi de leur côté la propagation de la lumière.

Dans l'image que je viens de vous esquisser ici rapidement, il y a bien des choses qui sont déjà très vieilles. L'idée de la nature matérielle de l'électricité, et la conception d'un courant électrique comme mouvement de l'électricité, ont eu cours depuis bien longtemps; la théorie des électrons ne fait que préciser cette manière de voir, en admettant l'existence de petites particules invariables, séparées les unes des autres, c. à d. une constitution atomique de l'électricité.

J'ajouterai encore que nous ne considérons un courant électrique comme un mouvement des électrons que pour autant qu'il se produit dans la matière pondérable; les courants de déplacement de Maxwell dans l'éther pur sont pour nous un phénomène d'une toute autre nature.

Or, puisque la théorie des électrons déclare que tout courant dans un conducteur est un courant de convection, le fait, que les courants

de convection exercent une action magnétique, est pour elle d'une importance capitale. S'il pouvait être prouvé que le mouvement d'un corps électrisé n'a pas un pareil effet, la théorie des électrons serait condamnée. De là la grande importance des recherches expérimentales entreprises à ce sujet dans ces dernières années. Vous n'ignorez pas que ROWLAND a été le premier à faire voir l'action magnétique d'un corps chargé en mouvement. En 1878 il découvrit qu'un disque électrisé, tournant dans son plan, était équivalent, à ce point de vue, à un système de courants électriques circulaires. Ces premières expériences, faites dans le laboratoire de HELMHOLTZ, furent suivies, quelques années plus tard, d'autres recherches, faites en collaboration avec HUTCHINSON; dans ces nouvelles expériences, l'effet obtenu était plus considérable, de sorte qu'il fut même possible d'en déduire le rapport numérique entre les unités électromagnétique et électrostatique d'électricité. Bien qu'il semblât que l'existence du phénomène de ROWLAND fût ainsi parfaitement démontrée, elle fut révoquée en doute, il y a quelques années, par M. CRÉMIEU, qui ne put obtenir des résultats positifs, ni en se servant du dispositif employé par ROWLAND, ni par d'autres méthodes. Heureusement, la discussion qui s'ensuivit aboutit à un résultat dont nous pouvons être bien satisfaits, et qui est tout à fait favorable à la théorie des électrons. Après que M. PENDER, de Baltimore, eût refait de son côté l'expérience de ROWLAND, sans se heurter aux difficultés que rencontra M. CRÉMIEU, les deux physiciens ont continué ensemble les recherches; ils ont pu élucider la question, au point qu'en ce moment il n'y a plus à douter de l'exactitude des conclusions tirées par ROWLAND. Des expériences plus récentes encore, dont je ne citerai que celles de MM. ADAMS à Cambridge (Mass.), EICHENWALD à Moscou et KARPEN à Paris, ont confirmé ce résultat, et nous pouvons dire que de ce côté la théorie des électrons n'a plus rien à redouter. D'ailleurs je dois ajouter que, si les premiers résultats de M. CRÉMIEU avaient été confirmés, nous aurions eu à changer bien des choses, non seulement à la théorie des électrons, mais même à la théorie moderne des phénomènes électriques en général.

Je vous ai déjà fait remarquer l'analogie qui existe entre la théorie des électrons et des conceptions déjà anciennes. En particulier, elle a plus d'un trait de commun avec la théorie des deux fluides, développée surtout par WILH. WEBER. En effet, dire qu'un corps chargé con-

tient un excès d'électricité positive ou négative, ou bien un excès d'électrons d'espèce déterminée, cela ne fait pas une bien grande différence. Cependant, notre conception actuelle diffère considérablement de cette ancienne manière de se représenter les choses, et cela à deux points de vue. En premier lieu, nous acceptons dans toute leur étendue les idées générales de la théorie de MAXWELL, et en second lieu, nous sommes en état de donner sur les propriétés des électrons et leur manière de se comporter, sur leur charge, leur masse, leurs dimensions, leur vitesse, des renseignements beaucoup plus précis que ce que l'on pouvait dire autrefois des particules des fluides électriques.

Permettez-moi, en premier lieu, d'examiner d'un peu plus près le premier point.

Nous nous sommes tous familiarisés avec les idées fondamentales de la théorie de MAXWELL; vous, Messieurs, vous vous en servez, peut-on dire, tous les jours. Actuellement, on ne songe plus à une action réciproque de corps électrisés, de conducteurs de courant ou d'aimants, sans considérer le champ électrique ou magnétique, en général le champ „électromagnétique" qui sépare et environne ces corps. Dans ce champ, nous nous représentons les deux états, qui sont déterminés par les deux forces „électrique" et „magnétique", et à chacun desquels correspond une quantité d'énergie que l'on peut exactement indiquer. Nous avons ensuite des équations assez simples, qui nous permettent de calculer le champ: l'une d'elles fait connaître la relation entre l'intensité du courant et la force magnétique, l'autre la relation entre la force électrique et la variation de l'induction magnétique. Je n'ai pas besoin de vous mettre ces formules sous les yeux; je veux seulement vous rappeler qu'en général elles expriment une propagation des états, avec une vitesse qui est égale à celle de la lumière. Il existe, il est vrai, des états stationnaires, où il n'est pas question de propagation; mais, dès que l'on modifie l'intensité d'un courant, ou que l'on déplace un corps électrisé ou un aimant, il se forme des ondes électromagnétiques, dans lesquelles se produit un certain rayonnement d'énergie.

Or, d'après la théorie des électrons, chaque électron donne naissance, dans l'éther qui l'environne de toutes parts, à un champ qui satisfait aux équations générales de MAXWELL; tout champ, que nous observons dans nos expériences, est formé par la superposition d'un nombre excessivement grand de pareils champs élémentaires. Le champ produit par un seul électron est purement électrostatique, aussi longtemps que

l'électron est en repos; mais, du moment que l'électron entre en mouvement, il vient immédiatement s'y ajouter des forces magnétiques. Si le mouvement a lieu constamment dans la même direction et avec la même vitesse, l'état est stationnaire, en ce sens que l'électron emporte avec lui un champ invariable. Dans tous les autres cas, donc à chaque changement de vitesse, soit en direction, soit en grandeur, nous avons affaire à un rayonnement.

Si vous me demandiez un exposé mathématique de la théorie des électrons, je devrais justifier maintenant ces assertions par les formules qui servent à déterminer le champ, et sur lesquelles reposent tous les développements suivants. Mais je crois mieux répondre à ce que vous désirez de moi en vous disant quelques mots des hypothèses que l'on a faites pour arriver à ces formules. Une *première* hypothèse, c'est que l'éther ne remplit pas seulement tout l'espace entre les électrons, mais qu'il pénètre aussi ces particules elles-mêmes, auxquelles nous attribuons une certaine étendue; à l'intérieur des électrons il y a aussi un champ électromagnétique, que nous déterminons en même temps que le champ extérieur. Une *seconde* hypothèse, qui n'est pas moins importante que la première, consiste à admettre que, pendant que les électrons se meuvent, l'éther lui-même reste en repos. Il est vrai qu'il peut se produire dans ce milieu de nombreux changements d'état, qui se manifestent précisément par les actions électromagnétiques, mais nous regardons comme exclu un mouvement de l'éther, semblable à celui d'un liquide.

Cette hypothèse d'un éther en repos a été faite par Fresnel, et elle a eu tout d'abord pour but d'expliquer certains phénomènes optiques dans les corps en mouvement. Mais à présent nous connaissons aussi des phénomènes électromagnétiques qui la justifient. Ainsi par exemple, quand nous faisons tourner non pas simplement un disque chargé, comme c'était le cas dans les expériences de Rowland, mais un condensateur plan tout entier, l'axe de rotation étant perpendiculaire aux plaques, le diélectrique exerce aussi une action magnétique, ainsi que M. Röntgen l'a trouvé pour la première fois. Or, des expériences de M. Eichenwald ont prouvé que, pour un appareil à diélectrique pondérable, cette action ne correspond pas au déplacement diélectrique total. Au contraire, nous devons considérer ce déplacement diélectrique (le „dielectric displacement'' de Maxwell) comme composé de deux

parties, dont l'une est liée à la matière, tandis que l'autre réside dans l'éther. Ce n'est que la première partie qui, étant entraînée par la matière en mouvement, produit un champ magnétique. [1])

J'en arrive maintenant à parler de la force qui agit sur un électron; pour la déterminer, nous nous plaçons de nouveau entièrement au point de vue de la théorie de Maxwell. La force est exercée par l'éther, à l'endroit où se trouve l'électron; elle est déterminée *directement* par l'état de cet éther; elle ne dépend qu'*indirectement* des électrons qui ont produit le champ. Quand l'électron est en repos, on obtient la force, à laquelle il est soumis, en multipliant la force électrique dans l'éther par la charge de l'électron. Mais, quand la particule se meut, il vient s'y ajouter une nouvelle force; celle-ci est perpendiculaire au plan mené par la force magnétique et la direction du mouvement, et on obtient sa grandeur en multipliant la charge par la vitesse, la force magnétique et le sinus de l'angle formé par ces deux vecteurs. Pour déterminer complètement la direction de l'action, nous nous figurons, dans le plan en question, une rotation de moins de 180°, par laquelle la direction de la vitesse passe dans celle de la force magnétique, et nous plaçons une montre dans ce plan, de telle façon que le mouvement de ses aiguilles s'opère dans le même sens que cette rotation. La force agissant sur l'électron est alors dirigée du cadran vers le dos, ou inversement, suivant que la charge est positive ou négative.

En général, dans un champ quelconque, l'action que subit un électron est composée des deux parties dont je viens de parler, et que l'on peut distinguer par les noms de „force électrostatique" pour l'une et „force électromagnétique" pour l'autre. En réunissant toutes les forces de la première espèce, nous calculons l'action d'ensemble d'un champ sur tous les électrons contenus dans un corps chargé, ou présentant une polarisation diélectrique, c. à d. toutes les forces électrostatiques. Par la seconde partie de la force, nous expliquons les actions électrodynamiques, ainsi que tous les phénomènes d'induction dans les corps pondérables.

Ainsi donc, nous sommes restés fidèles aux principes fondamentaux de la théorie de Maxwell; mais, en admettant l'existence d'électrons, nous allons plus loin que ce savant. Insistons aussi sur l'importance prépondérante qu'acquiert l'éther dans la nouvelle théorie. Ce n'est plus

un diélectrique comme un autre, caractérisé uniquement par une constante diélectrique plus petite que les autres, mais c'est un diélectrique d'une nature toute particulière, à proprement parler le seul milieu que nous nous représentions, puisque tous les corps en sont pénétrés et que c'est lui qui transmet toutes les forces. S'il est permis d'admettre que deux molécules ou atomes, se trouvent encore à une petite distance quand ils agissent l'un sur l'autre, nous pouvons prétendre qu'il ne se manifeste aucune force sans que l'éther soit en jeu. Et cela ne s'appliquerait pas seulement aux attractions et aux répulsions électriques et magnétiques, mais encore à toutes les actions moléculaires ou chimiques, à la pression que nous exerçons sur un objet, et à la force avec laquelle se contracte une corde tendue. Quant aux propriétés spéciales que présentent les diélectriques pondérables, celles par lesquelles ils se distinguent de l'éther, nous les expliquons par cette hypothèse, que les molécules contiennent des électrons, liés à des positions d'équilibre, mais qui peuvent être écartés de ces positions par des forces électriques. Quand un tel déplacement a eu lieu, nous disons que le corps est polarisé, et c'est précisément cette polarisation qui constitue la première des deux parties du déplacement diélectrique dont il a été question tantôt, savoir la partie qui est liée à la matière.

Dans le cours de nos considérations, j'aurai encore l'occasion de vous montrer, par des exemples, quelle est l'utilité et la fertilité de l'hypothèse des électrons. Pour le moment je me contente de dire qu'elle est en harmonie avec les théories moléculaires en physique et atomiques en chimie, en particulier avec la théorie des ions, qui a tant d'importance pour l'explication des phénomènes de l'électrolyse, et celle des ions gazeux, qui jette une si vive lumière sur les phénomènes compliqués de la décharge électrique.

Il est vrai, sans doute, que nous n'avons fait encore que les premiers pas dans nos tentatives pour dévoiler les mystères du mécanisme des phénomènes et que, dans nos efforts pour y pénétrer plus avant, nous devons toujours être en garde de ne pas nous perdre dans des spéculations théoriques. Il faut reconnaître aussi qu'en plus d'un cas on peut suivre avec tout autant de succès, parfois même avec plus de succès, une voie toute différente, où l'on s'en tient autant que possible à des principes généraux, universellement admis; telles sont p. ex. toutes les théories thermodynamiques. N'oublions pas non plus le charme particulier qu'il y a à embrasser dans un système d'équations peu nombreu-

ses un ensemble de phénomènes, sans s'occuper du mécanisme caché qui les enchaîne, une méthode que MM. Voigt et Cohn p. ex. ont appliquée avec le plus heureux succès, et par laquelle premier de ces physiciens est arrivé, dans le domaine de la magnéto-optique, à des conséquences qui avaient encore échappé à la théorie des électrons.

Mais, si de pareilles considérations nous défendent de prétendre qu'une certaine manière de concevoir les phénomènes est la meilleure ou la plus satisfaisante, elles ne doivent cependant pas nous retenir de tâcher d'avancer autant que possible dans la voie, qui nous paraît promettre le plus de succès. La science ne peut qu'y gagner, quand chacun le fait à sa manière.

Ce que j'ai à vous dire maintenant, après ces considérations préliminaires, se rapporte en partie à des électrons qui se meuvent librement dans l'éther, en partie à ceux qui sont contenus dans les corps pondérables; et j'ajouterai que, en ce qui concerne ces derniers, il sera question aussi des particules chargées que l'on appelle ordinairement des ions.

C'est à des électrons libres que nous avons affaire dans les rayons cathodiques, les rayons de Goldstein (Kanalstrahlen) et les rayons de Becquerel. Vous connaissez tous les premiers. Les rayons découverts par M. Goldstein se présentent dans des circonstances proprement choisies, quand on se sert d'un tube dont la cathode est percée de trous; ils se forment alors à la face postérieure de la cathode, c. à d. la face qui n'est pas tournée vers l'anode, et partent précisément des ouvertures. On dirait que ce sont des rayons qui proviennent de l'anode et qui traversent les ouvertures de la cathode. Quant aux rayons de Becquerel, la découverte de ce phénomène merveilleux est venue juste à point pour la théorie des électrons; ils ont fourni de nouveaux moyens pour mettre cette théorie à l'épreuve et nous ont donné des renseignements de la plus haute importance sur la nature des électrons. Je parlerai spécialement des rayons du radium et je vous rappellerai qu' on en distingue trois sortes, que l'on désigne sous les noms de rayons α, β et γ. De ces trois espèces de rayons, ce sont les rayons α qui ont le pouvoir pénétrant le plus faible; ce pouvoir est le plus fort pour les rayons γ.

On a pu conclure de divers phénomènes que toutes ces radiations sont constituées, à une seule exception près tout au plus [2]), par des électrons

qui sont lancés dans la direction du rayonnement, et qui produisent, par leur choc contre la plaque qui les reçoit, une impression photographique ou une fluorescence. Dans quelques cas cela résulte directement du fait, que les rayons communiquent une certaine charge électrique au corps sur lequel on les dirige, tandis que le corps qui les émet prend la charge contraire. Mais ce qui est le plus intéressant, pour mon but, c'est le changement produit dans la marche de ces rayons par un champ électrique ou magnétique. Figurez-vous tout d'abord qu'un électron se meuve dans un champ électrique homogène, dont les lignes de force sont perpendiculaires à la direction primitive du mouvement; supposons que dans la fig. 1 elles soient dirigées de gauche à droite. Si un électron dont la charge est positive a alors en O une vitesse v, dirigée de bas en haut, il décrira une parabole, comme OA, sous l'influence de la force constante, dirigée vers la droite. On obtiendrait au contraire une courbe OB, de courbure opposée, si la charge était négative. Si e est la charge, E l'intensité du champ et m la masse de l'électron, l'accélération constante est $\frac{eE}{m}$, et le rayon de courbure r de la trajectoire, au point O, est donné par l'équation

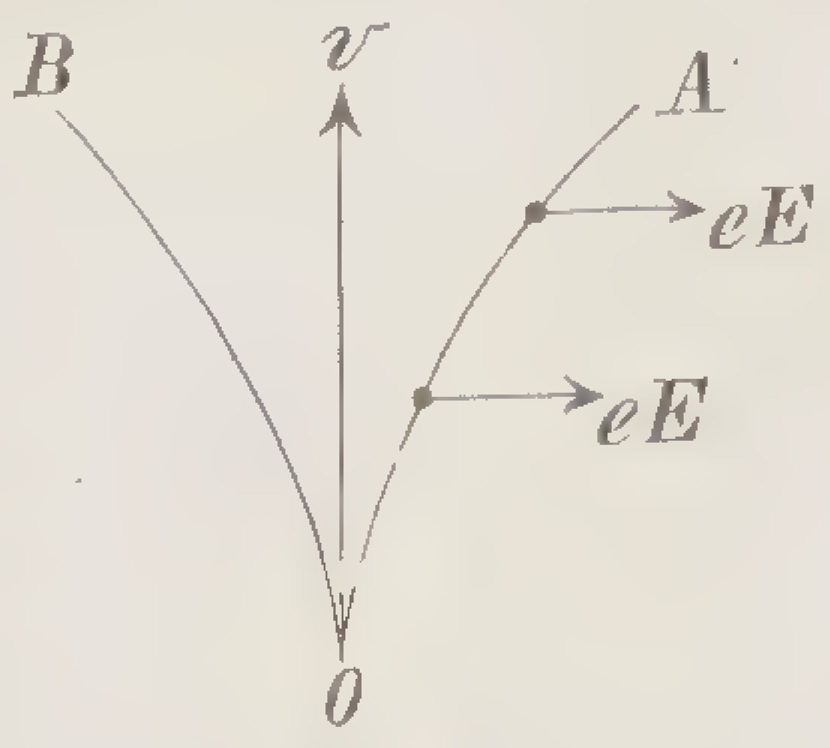


Fig. 1.

$$\frac{v^2}{r} = \frac{eE}{m}; \tag{1}$$

les observations, dans lesquelles on peut mesurer r et E, font donc connaître la valeur de l'expression

$$\frac{e}{mv^2}. \tag{2}$$

Dans un champ magnétique, les rayons subissent un changement de direction analogue; mais il y a cette différence, que, quand la direction des rayons était primitivement perpendiculaire aux lignes de force, ils s'infléchissent dans un plan perpendiculaire à ces lignes. Si nous supposons que, dans la fig. 2, les lignes de force d'un champ homogène soient perpendiculaires au plan du dessin, se dirigeant vers l'observa-

teur, une particule primitivement lancée vers le haut décrira une trajectoire OD, déviant vers la droite si la charge est positive, vers la gauche si elle est négative. Maintenant, comme la force est continuellement perpendiculaire à la direction du mouvement, la vitesse reste constante; il en est donc de même de la force, et la particule décrit un cercle. Si l'on remarque que la force est donnée par l'expression

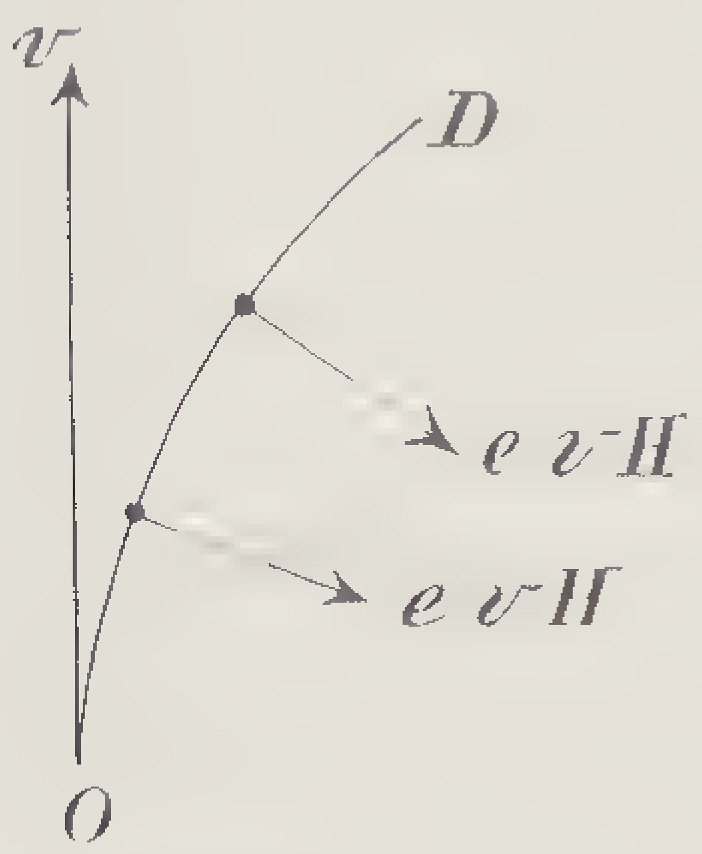


Fig. 2.

$$e v H,$$

où H représente l'intensité du champ magnétique, on obtient la formule suivante pour déterminer le rayon de courbure r:

$$\frac{v^2}{r} = \frac{e v H}{m}; \tag{3}$$

connaissant l'intensité H du champ et le rayon de courbure, on peut donc calculer

$$\frac{e}{m v}. \tag{4}$$

Vous voyez d'après cela, que (du moins s'il n'y a pas d'incertitude au sujet de la direction du mouvement) l'observation du sens dans lequel se produit la déviation électrique ou magnétique permet de déterminer le signe de la charge électrique de l'électron. De plus, et cela mérite surtout l'attention, si l'on a mesuré les deux déviations pour une même espèce de rayons, on peut trouver les valeurs de la vitesse v et du rapport $\frac{e}{m}$. En effet, connaissant les grandeurs (2) et (4), on peut en déduire v et $\frac{e}{m}$.

Il y a du reste des cas où l'observation de l'action d'un champ magnétique est suffisante à elle seule pour déterminer le rapport $\frac{e}{m}$. Le premier de ces phénomènes, dans lequel, à vrai dire, on n'a plus affaire à des électrons *libres*, est le changement que subit la durée de la vibration des rayons lumineux émis par un gaz, lorsqu'on le place dans un

champ magnétique, un changement qui a été découvert par M. ZEEMAN. La manière la plus simple, dont nous puissions rendre compte de l'émission, consiste à admettre que chaque molécule du gaz lumineux ne contient qu'un seul électron mobile, lequel, dès qu'il s'éloigne à une distance r de sa position d'équilibre, est soumis à une force qui tend à le ramener vers cette position et qui est proportionnelle à l'écart r. Si nous écrivons pour cette force $K = kr$, où k signifie une constante, nous trouvons pour la durée de la vibration, en appliquant les lois élémentaires de la mécanique,

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}},$$

ou bien

$$n = \sqrt{\frac{k}{m}}, \tag{5}$$

si n est la *fréquence*, c. à d. le nombre de vibrations dans le temps 2π. C'est là aussi la fréquence de la radiation que produit la particule, en vertu des changements continuels de sa vitesse.

Considérons maintenant une vibration circulaire (fig. 3), dans un plan perpendiculaire à la force magnétique H. A côté de la force $K = kr$, qui est dirigée vers le centre C du cercle, il y a dans ce cas une nouvelle force produite par le champ magnétique, pour laquelle on peut écrire $F = evH$, ou bien, comme $v = \frac{2\pi r}{T} = nr$,

$$F = e\,n\,H\,r.$$

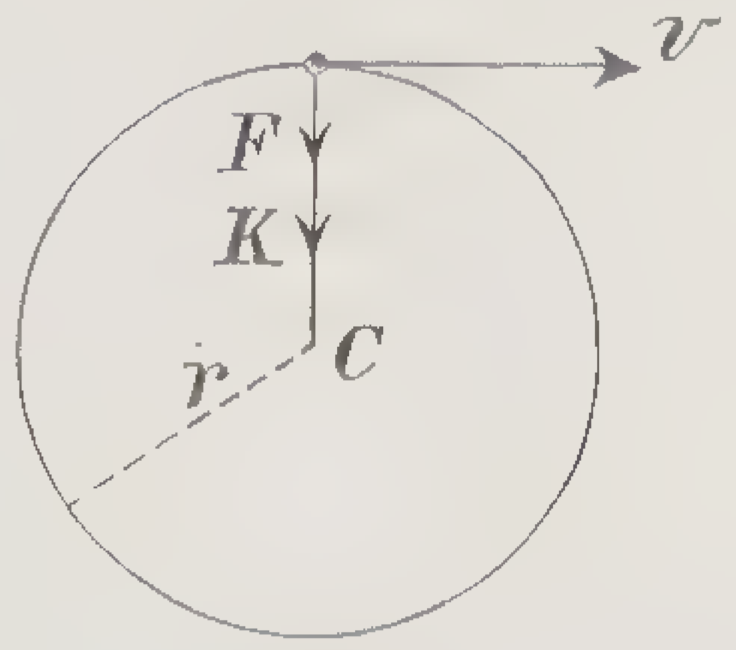


Fig. 3.

Elle agit dans la même direction que la force K, ou bien en sens inverse. Cela dépend de la direction du mouvement, de la direction du champ magnétique et du signe de la charge e. En réalité, cette nouvelle force est très petite en comparaison de la force kr; nous pouvons donc dire que la constante k subit un changement très petit $\delta k = e\,n\,H$. Il y correspond, d'après l'équation (5), le changement suivant de la fréquence:

$$\delta n = \frac{1}{2} H \frac{e}{m}; \tag{6}$$

ce changement peut se produire dans un sens ou dans l'autre. Si la durée de vibration est augmentée pour une certaine direction du mouvement, elle est diminuée pour la direction opposée.

Remarquons encore que le champ magnétique est sans influence sur un électron qui se meut suivant une ligne de force; les vibrations de notre particule qui s'effectuent parallèlement aux lignes de force, c. à d. perpendiculairement au plan de notre figure, ne sont donc pas modifiées par le champ. Or, comme une vibration quelconque peut toujours être décomposée en une pareille vibration rectiligne et en deux vibrations circulaires, de sens contraires, dans le plan de la figure, nous pouvons dire que, sous l'influence du champ magnétique, une vibration dont la fréquence est n est remplacée par trois autres, dont les fréquences sont n, $n + \delta n$ et $n - \delta n$; par conséquent, en décomposant la lumière par un spectroscope, on verra, au lieu d'une seule raie, un système de trois raies, un triplet. C'est en effet ce que M. Zeeman a observé; mais je dois y ajouter que ce n'est là que la forme la plus simple du phénomène qui porte son nom; la plupart des raies spectrales sont décomposées d'une manière bien plus compliquée.

Si l'on a réellement affaire à un triplet, la mesure de l'écartement des composantes fournit la valeur de δn; la formule (6) permet alors de déduire la valeur de $\frac{e}{m}$, si l'on connaît aussi l'intensité H du champ. C'est de cette manière que M. Zeeman a déterminé pour la première fois ce rapport. Ses observations lui ont aussi permis de constater si l'électron mobile, dont les vibrations produisent le rayonnement lumineux, a une charge positive ou négative.

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer dans l'introduction, nous nous figurons que les molécules de tout corps pondérable contiennent des électrons qui se mettent à vibrer, dès que le corps est frappé par un rayon lumineux. La cause de ce mouvement doit être cherchée dans les forces électriques, continuellement variables, qui existent dans le rayon lumineux. L'amplitude des vibrations des électrons et leur influence sur la vitesse de propagation de la lumière sont déterminées par la grandeur des forces qui tendent à les ramener vers leurs positions d'équilibre. Figurez-vous maintenant que le corps soit placé dans un champ magnétique et soit traversé, dans la direction des lignes de force, par de la lumière polarisée circulairement à droite ou à gauche, c. à d. par des

rayons à vibrations circulaires, perpendiculaires à la direction de propagation. La force qui agit sur un électron, et qui tend à le rapprocher du centre de sa trajectoire circulaire, est alors augmentée pour l'une des directions du mouvement et diminuée pour l'autre, tout à fait de la même manière que nous l'avons exposé à propos du phénomène de Zeeman. Il en résulte une inégalité dans les vitesses de propagation des rayons lumineux à polarisation circulaire droite et gauche, et cette inégalité se manifeste, d'après une règle bien connue de l'optique, par une rotation de la direction de vibration dans le cas où le corps est traversé par un rayon à polarisation rectiligne. Ce phénomène, connu depuis longtemps, est donc dû au fond à la même cause que le phénomène de Zeeman, et l'on conçoit que, de même que ce dernier, il puisse servir à la détermination du rapport $\frac{e}{m}$. M. Siertsema a déduit quelques valeurs de ce rapport des rotations qu'il a mesurées.

Nous n'avons parlé jusqu'ici que du *rapport* $\frac{e}{m}$. Quant à la valeur de e même, c. à d. de la grandeur de la charge électrique d'une seule particule, M. J. J. Thomson, de Cambridge, l'a déterminée dans plusieurs cas pour des ions gazeux, par sa méthode ingénieuse des „nuages''. Quand le gaz ionisé contient de la vapeur d'eau, le refroidissement, provoqué par une expansion adiabatique, produit un nuage, les ions servant de centres de condensation; phénomène curieux, dont on doit la découverte à M. C. T. R. Wilson. Il est permis d'admettre qu'il se forme une gouttelette d'eau autour de chaque ion. M. Thomson a déterminé la grosseur de ces gouttelettes, en mesurant la vitesse avec laquelle le nuage descend; cette détermination repose sur le résultat théorique bien connu, qu'une petite sphère, tombant dans l'air, finit par atteindre une vitesse limite, qui dépend, d'une manière facile à déterminer, du poids de la sphère, de son rayon et du coefficient de frottement de l'air. Si l'on connaît en outre la quantité totale de vapeur condensée, une simple division fait connaître le nombre des gouttelettes d'eau, donc aussi le nombre des ions; il suffira ensuite de déterminer, en unités absolues, la charge totale de ces ions, une opération qui est également possible, pour trouver enfin la charge de chaque ion, pris séparément.

Après vous avoir encore rappelé que l'on a pu déduire de l'équivalent

électrochimique le rapport $\frac{e}{m}$ de la charge et de la masse pour des ions électrolytiques, et que la théorie cinétique des gaz permet d'estimer la masse d'un pareil ion, ce qui fait que l'on connaît aussi sa charge e, je puis enfin vous faire connaître quelques-uns des résultats que l'on a obtenus, et vous dire à quelles conclusions et à quelles hypothèses on a été ainsi conduit.

J'ai réuni dans le tableau I quelques-unes des valeurs que l'on a obtenues pour $\frac{e}{m}$; vous y verrez en même temps dans quels cas on a affaire à des électrons négatifs, et dans quels autres à des électrons positifs. Ces données numériques, dont beaucoup d'ailleurs ne font connaître que l'ordre de grandeur, de même que celles qu'on trouvera plus tard, sont exprimées dans le système C. G. S. et dans les unités électromagnétiques usuelles [3]).

Tableau I.

	$\frac{e}{m}$	v
Ions d'hydrogène	9650	
Electrons négatifs.		
Phénomène de ZEEMAN	1,6—3 $\times 10^7$	
Rotation du plan de polarisation	0,9—1,8 $\times 10^7$	
Rayons cathodiques, SIMON	1,86 $\times 10^7$	
„ „ autres observateurs	0,7—1,4 $\times 10^7$	0,1—0,3
Plaque de zinc soumise à l'action des rayons ultra-violets	0,7 $\times 10^7$	
Rayons β	1,75* $\times 10^7$	jusqu'à 0,95
Electrons positifs.		
Rayons de GOLDSTEIN	300—9000	
Rayons α	6000	0,07

* Ce nombre se rapporte à de faibles vitesses.

Il saute immédiatement aux yeux, que les valeurs de $\frac{e}{m}$ sont beaucoup plus grandes pour les électrons négatifs que pour les électrons positifs, et que pour les premières particules les nombres varient entre des limites assez étroites. Cette circonstance à induit à supposer que, dans tous les cas considérés, les électrons négatifs ne diffèrent pas considérablement les uns des autres, ni par leur masse ni par leur charge.

Quant à la grandeur des charges, remarquons que des considérations appartenant aux théories moléculaires nous conduisent à évaluer à 10^{-24} grammes environ la masse d'un ion d'hydrogène. En combinant ce résultat avec l'équivalent électrochimique, on trouve pour la charge d'un pareil ion, la valeur

$$e = 10^{-20}.$$

Or, il est bien remarquable que les expériences de M. Thomson ont fourni pour les ions gazeux des valeurs qui, dans les limites des erreurs expérimentales, s'accordent avec celle-là.

Vous savez que dans les électrolytes tous les ions monovalents, tant les positifs que les négatifs, ont des charges dont la valeur numérique est la même, et que les ions bi-, trivalents etc. portent des charges qui sont le double, le triple etc. de celles des ions monovalents. Ces lois ont déjà conduit depuis longtemps à l'idée que la charge d'un ion monovalent est une quantité élémentaire, un „atome" d'électricité pour ainsi dire, dont il n'existe que des multiples, mais pas de fractions. Les résultats de M. Thomson sont en bon accord avec cette manière de voir, et nous arrivons ainsi à cette hypothèse: Il existe dans la nature une certaine quantité élémentaire d'électricité, et une charge égale à cette quantité est portée non seulement par les ions monovalents, mais aussi par les ions gazeux et par tous les électrons négatifs. Quant à ce qui regarde l'extension de cette hypothèse aux électrons négatifs, je dois remarquer qu'on n'a pas encore réussi jusqu'ici à mesurer directement leur charge. Cependant, il est naturel de considérer ces électrons comme ce qu'il y a de plus simple dans le monde matériel, et de leur attribuer en conséquence la plus petite charge qui existe. Il faut ajouter que nous connaissons *une* détermination de $\frac{e}{m}$ et *une* mesure de e se rapportant aux particules chargées, qui sont introduites dans le gaz environ-

nant, quand une plaque de zinc négativement chargée est frappée par des rayons ultra-violets; seulement, dans l'une de ces expériences le gaz était à un degré de raréfaction plus élevé que dans l'autre. Si la pression est très basse, il se forme de vrais rayons cathodiques, comme le prouve la valeur de $\frac{e}{m}$ dans notre tableau. Par contre, si la pression est plus élevée, on a affaire à des ions gazeux; mais, quand on admet que chacun de ces ions soit formé par la fixation d'un certain nombre de molécules d'air sur un électron négatif des rayons cathodiques primitifs, il faut que la charge des ions gazeux soit la même que celle des électrons, qui en forment le noyau.

Il y a d'ailleurs des phénomènes optiques qui semblent prouver que la charge d'un électron doit être du même ordre de grandeur que celle d'un ion électrolytique [4]).

J'ai à peine besoin de vous dire que, du moment que nous admettons l'existence de certaines quantités élémentaires d'électricité égales entr'elles, les charges des ions ou électrons positifs, exprimées dans ces unités naturelles, ne peuvent prendre, elles aussi, que les valeurs 1,2 etc.

De ce qui précède nous pouvons tirer maintenant des conclusions importantes au sujet de la masse des électrons et des ions. Si nous faisons abstraction, pour simplifier, des cas où la charge se compose de deux ou plusieurs quantités élémentaires, et que nous attribuons donc à e la même valeur pour tous les électrons et tous les ions, les masses m sont inversement proportionnelles aux valeurs de $\frac{e}{m}$. Il en résulte que la masse d'un électron négatif n'est qu'une très petite fraction de celle d'un atome d'hydrogène, la 2000^{me} partie à peu près, si nous prenons la valeur de $\frac{e}{m}$ trouvée par M. SIMON; tandis que la masse d'un électron positif, tel qu'il existe dans les rayons de GOLDSTEIN, ou les rayons α du radium, doit être du même ordre que celle des atomes chimiques. Il paraît donc que les électrons se forment par la décomposition d'un atome en deux particules chargées, une positive, qui a presque la masse entière de l'atome, et une négative, qui n'en reçoit qu'une toute petite partie.

J'ai mis aussi dans le tableau I quelques données relatives à la vitesse des électrons libres; je les ai exprimées avec la vitesse de la

lumière comme unité. Or, tandis que les électrons positifs sont bien loin d'atteindre une pareille vitesse, on constate de très grandes vitesses pour les électrons négatifs. A ce point de vue là aussi, le rayonnement du radium est particulièrement remarquable. Un sel de radium émet à la fois des particules négatives, avec une très grande vitesse, et des particules positives avec une vitesse baucoup plus faible. Un champ magnétique sépare ces rayons, ainsi que vous le voyez dans la figure schématique 4, où nous devons de nouveau nous représenter les lignes de force magnétiques comme perpendiculaires au plan du dessin. Le champ fait dévier les rayons α et β de côtés différents, tandis que la troisième espèce, les rayons γ, poursuivent leur route sans déviation.

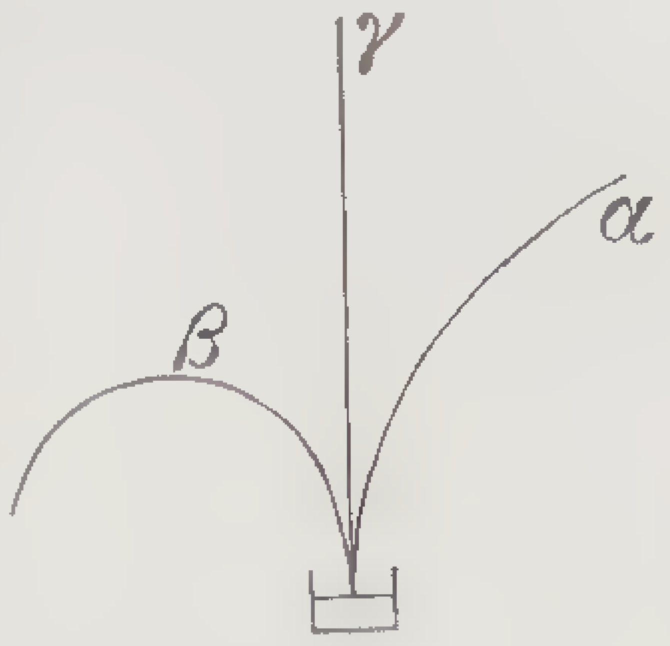


Fig. 4.

Je n'ai pas encore parlé jusqu'ici des belles recherches de M. Kaufmann sur la déviation électrique et magnétique des rayons du radium, parce que je voudrais d'abord vous exposer le problème que ces recherches ont résolu. Nous avons déjà vu qu'en général un électron subit l'action d'une force, dès qu'il se trouve dans un champ électromagnétique. Or, l'électron lui-même produit un champ, et nous pouvons nous demander si ce champ là aussi produit une certaine force? Le calcul nous apprend qu'il en est réellement ainsi, dès que l'électron a un autre mouvement qu'une translation rectiligne et uniforme. Si nous représentons par q_1 l'accélération dans le sens du mouvement même et par q_2 l'accélération qui lui est perpendiculaire, nous trouvons que l'éther exerce sur l'électron deux forces, opposées à ces accélérations et proportionnelles à leur grandeur; nous écrirons pour l'une de ces forces $m_1 q_1$ et pour l'autre $m_2 q_2$. Dans ces expressions, m_1 et m_2 sont des coefficients, qui dépendent de la grandeur de l'électron, de sa charge, et en outre de sa vitesse. Si je veux donc donner à un électron un mouvement déterminé, je dois d'abord faire agir sur cet électron, tout comme dans le cas d'un point matériel ordinaire, les forces $m_0 q_1$ et $m_0 q_2$, m_0 étant la masse dans le sens ordinaire du mot; mais j'ai en outre à vaincre les forces que je viens de nommer. En tout je dois donc faire agir une force extérieure

$$(m_0 + m_1)\, q_1$$

dans le sens du mouvement, et une force

$$(m_0 + m_2)\, q_2$$

dans un sens perpendiculaire. En d'autres termes, l'électron se comporte, au point de vue de l'accélération tangentielle, comme s'il avait une masse $m_0 + m_1$, et, au point de vue de l'accélération normale, comme s'il avait une masse $m_0 + m_2$. Nous appellerons m_0 la masse *vraie*, m_1 ou m_2 la masse *apparente* ou *électromagnétique*, et $m_0 + m_1$ ou $m_0 + m_2$ la masse *effective*; de plus, nous pourrions encore appeler m_1 la masse électromagnétique *longitudinale* et m_2 la masse *transversale*. Dans le cas où il s'agit de l'accélération dans le sens du mouvement, il est d'ailleurs aisé de comprendre d'une autre façon qu'il peut être question d'une masse électromagnétique. En effet, quand je veux communiquer à un électron une certaine vitesse, je dois produire en même temps le champ qui correspond à cette vitesse; or, comme ce champ contient de l'énergie, cela exige que j'effectue un certain travail, et cela revient au même que si la masse était un peu plus grande.

L'importante question qui se pose maintenant est celle de savoir quelle partie de la masse effective, dont on a déterminé par les observations le rapport à la charge, est la vraie et quelle autre est la masse électromagnétique. Cette question peut être résolue, grâce au fait, que les masses électromagnétiques m_1 et m_2 ne sont pas des constantes, mais dépendent de la vitesse de l'électron. Si cette vitesse est faible, m_1 et m_2 ont, pour un électron sphérique dont le rayon est R et dont la charge e est distribuée uniformément sur la surface, la valeur $\frac{2}{3}\frac{e^2}{R}$; pour des vitesses plus grandes ces valeurs augmentent, et cela avec une telle rapidité, qu'elles seraient infiniment grandes si l'électron atteignait une vitesse égale à celle de la lumière.

M. M. ABRAHAM, qui s'est beaucoup occupé de la dynamique des électrons, a développé des formules pour m_1 et pour m_2 [5]). Or, le résultat des recherches de M. KAUFMANN c'est que, dans les limites d'erreur des expériences, la masse transversale effective $m_0 + m_2$ varie avec la vitesse, dans la même mesure que la masse électromagnétique m_2 seule devrait le faire d'après les formules. On peut donc admettre que les électrons négatifs ne possèdent pas une masse réelle, mais seulement une masse électromagnétique, ce qui revient à dire que, dans le mouvement d'un électron négatif, nous avons affaire uniquement à l'énergie électromagnétique du champ [6]).

Je ne puis m'empêcher de vous dire quelques mots de la méthode suivie par M. KAUFMANN. Elle consiste dans la mesure des déviations électrique et magnétique des rayons β. Ces rayons ont des vitesses très différentes, de sorte que, dans les expériences faites avec un seul échantillon de radium, on peut déterminer les valeurs de $\frac{e}{m}$ pour toutes espèces de vitesses. Afin de pouvoir établir quelle déviation électrique correspondait à une déviation magnétique observée, M. KAUFMANN produisait les deux déviations à la fois. Imaginez que dans l'espace qui nous sépare il y ait à la fois un champ électrique et un champ magnétique, et que pour tous deux les lignes de force soient horizontales, dirigées de gauche à droite quand on les regarde de l'endroit où vous êtes placés. Supposons maintenant qu'un point situé près de moi émette des rayons β, vers un point placé vis à vis de moi; alors ces rayons sont déviés horizontalement, par la force électrique, et vers votre droite puisque les charges sont négatives; la force magnétique les fait dévier vers le haut. Si ces rayons tombent sur un écran, placé perpendiculairement à leur direction initiale, et que l'on trace sur cet écran des axes coordonnés (fig. 5), l'un vertical, l'autre horizontal, partant du point O, où aboutiraient les rayons, s'ils n'étaient pas déviés, les coordonnées du point P, où l'écran est réellement frappé, fournissent la mesure des deux déviations. OA aussi bien que OB dépendent de la vitesse des électrons, et, si le rayonnement contient des rayons de vitesses différentes, les points où ces rayons viennent frapper l'écran forment une courbe continue OPQ. Cette courbe, ou son prolongement, aboutit au point O, ce qui résulte du fait que, pour une vitesse égale à celle de la lumière, les deux déviations doivent être nulles.

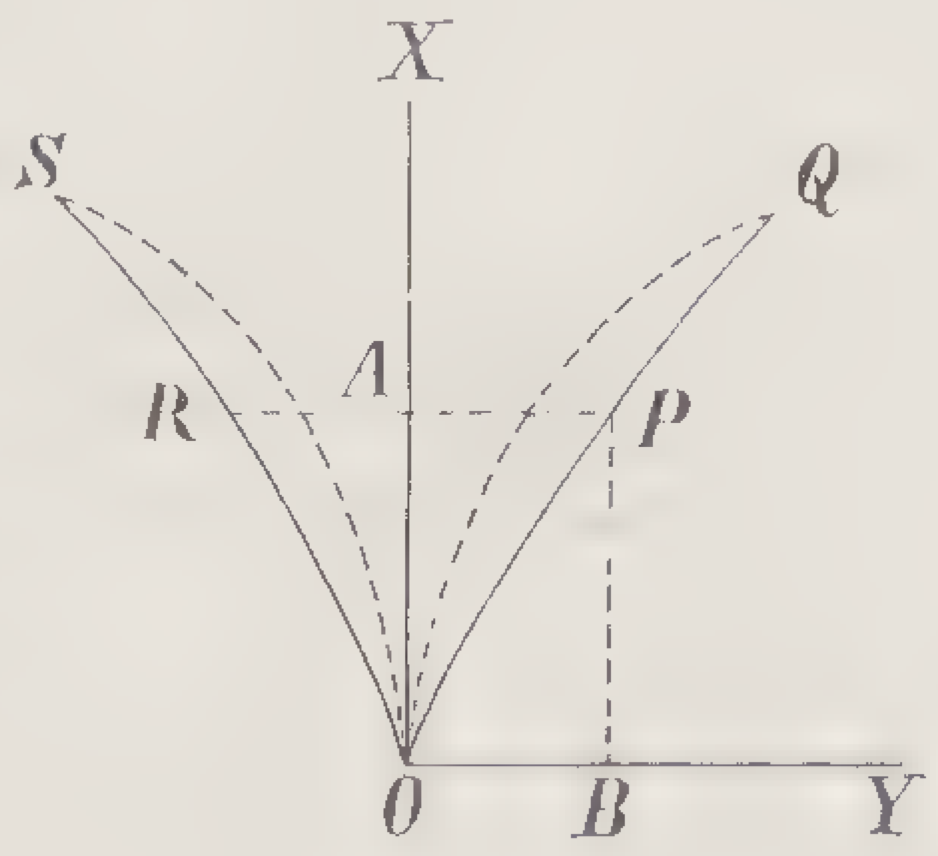


Fig. 5.

En se servant comme écran d'une plaque photographique, qu'il plaça à une petite distance du point d'émanation des rayons, M. KAUFMANN put mesurer les coordonnées de la courbe à divers endroits; en se servant des formules que je vous ai données, il put en tirer des conclusions relatives aux valeurs de $\frac{e}{m}$ pour différentes vitesses. Il constata, qu'à

mesure que la vitesse augmente, la valeur de $\frac{e}{m}$ diminue. Or, puisque nous considérons la charge e comme constante, M. KAUFMANN en conclut une augmentation de m; et cette augmentation correspondait précisément à celle qui résulte de la formule de M. ABRAHAM pour la masse électromagnétique m_2.

Le tableau suivant vous donnera une idée de ces variations de la masse effective; la première colonne donne la vitesse, exprimée de nouveau avec la vitesse de la lumière comme unité.

Tableau II.

Vitesse	$\frac{e}{m}$
0,79	$1{,}21 \times 10^7$
0,83	$1{,}13 \times 10^7$
0,86	$1{,}07 \times 10^7$
0,91	$0{,}93 \times 10^7$
0,94	$0{,}83 \times 10^7$

La valeur de $\frac{e}{m}$ que j'ai donnée pour les rayons β dans le tableau I est la valeur limite vers laquelle tend ce rapport, à mesure que la vitesse diminue.

J'ajouterai encore qu'en réalité l'arrangement de l'expérience n'était pas tout à fait aussi simple que je viens de vous l'exposer et que M. KAUFMANN a observé le double de la déviation électrique. Dans ce but, il renversa le champ électrique au bout de quelque temps; il obtint ainsi une seconde branche *ORS* de la courbe, et il mesura la distance *PR* pour diverses valeurs de l'ordonnée *OA*.

Un examen des calculs de M. KAUFMANN nous conduirait trop loin; je me permets pourtant de considérer d'un peu plus près la forme des courbes. Nous pouvons admettre, en première approximation, que

les coordonnées $OA = x$ et $OB = y$ sont proportionnelles aux courbures, que présente au point de départ, par suite des champs magnétique et électrique, la trajectoire des électrons lancés vers P. Cela est vrai aussi dans les conditions réelles des expériences Eu égard aux équations (1) et (3), on aura donc :

$$x = \frac{a e H}{m v}, \quad y = \frac{b e E}{m v^2},$$

si nous attribuons aux symboles e, m, v, E et H la même signification que tantôt; a et b sont des constantes.

Si dans ces expressions nous substituons pour v diverses valeurs, nous obtenons les coordonnées de divers points de la courbe. La forme de cette courbe dépendra donc de la manière dont m varie avec v. On voit que y serait proportionnel à la deuxième puissance de x, si m restait constant; les courbes seraient alors des paraboles, telles qu'elles sont représentées en pointillé dans la fig. 5. Le résultat de M. Kaufmann repose donc sur le fait que les courbes s'écartent de la forme parabolique, dans le sens qu'indique la figure. Comme on a, d'après les équations précédentes,

$$y = \frac{b E}{a^2 e H^2} m x^2,$$

il faut que y augmente moins rapidement que x^2, quand un accroissement de x est accompagné d'uue diminution de m, ce qui peut arriver lorsque m diminue par une diminution de la vitesse v.

Enfin, je dirai encore que les dimensions de la figure réellement obtenue n'atteignaient pas même un centimètre, et que la plaque photographique n'était distante que de quelques centimètres de la source des rayons, un milligramme de bromure de radium. On peut donc dire, à bon droit, qu'on a réalisé ici de grandes choses avec de petits moyens, je veux dire petits au point de vue des dimensions.

Le résultat obtenu par M. Kaufmann était bien de nature à engager à de nouvelles recherches. A ce propos je voudrais vous dire, que divers phénomènes que l'on observe dans des systèmes en mouvement m'ont suggéré l'idée, qu'un électron, sphérique à l'état de repos, s'aplatit, dès

qu'il se meut, dans le sens du mouvement, de manière à devenir un ellipsoïde; il tendrait ainsi de plus en plus à devenir un disque plat à mesure que sa vitesse se rapproche de celle de la lumière. Cette hypothèse d'un électron déformable, que je ne communique d'ailleurs que sous toute réserve, parce qu'en la développant on se heurte à de grandes difficultés, fournit pour la masse électromagnétique des expressions qui s'écartent notablement de celles obtenues par M. ABRAHAM [7]). Cela n'empêche pas pourtant que mes formules aussi s'accordent bien avec les mesures de M. KAUFMANN; seulement on n'a pas besoin d'attribuer aux vitesses des valeurs aussi élevées que l'exigent les équations de M. ABRAHAM. Il y aurait moyen de décider entre les deux manières de voir, si l'on pouvait déterminer, dans les expériences de M. KAUFMANN, les intensités des champs électrique et magnétique avec une précision suffisante.

Je puis ajouter maintenant (décembre 1905) que de nouvelles mesures ont déjà permis à M. KAUFMANN d'arriver à une décision; son résultat est en contradiction avec l'hypothèse de l'aplatissement des électrons.

De ce qui précède, il résulte que dans le cas des rayons β nous pouvons nier l'existence d'une masse vraie. Or, pour de petites vitesses, la valeur de la masse électromagnétique est donnée par

$$m = \frac{2}{3}\frac{e^2}{R}, \tag{7}$$

de sorte que, si nous acceptons la manière de voir de M. KAUFMANN, nous pouvons calculer le rayon R de l'électron, dès que nous connaissons e et m en valeurs absolues. Nous y reviendrons dans la suite.

Le résultat, trouvé par M. KAUFMANN, relativement à la masse des électrons négatifs, nous engage aussi à nous demander s'il existe en somme une masse véritable, une question que divers auteurs ont déjà posée. On pourrait en effet se représenter toute matière pondérable comme constituée par des électrons, et toute énergie cinétique de corps en mouvement comme consistant dans l'énergie de champs électromagnétiques. Si une pareille supposition était conforme à la réalité, on n'aurait plus à chercher, en somme, une explication mécanique des phénomènes électriques, mais plutôt une explication électromagnétique

des phénomènes mécaniques; et pour vous, Messieurs, cela aurait cette conséquence curieuse, qu'au fond toute technique serait de l'électrotechnique.

Mais nous n'en sommes pas encore là. Pour le moment nous devons nous contenter d'admettre comme très probable, qu'il n'existe pas de masse réelle dans le cas bien simple d'électrons négatifs libres. Du reste, même si l'on ne réussissait pas à décomposer complètement la matière en électrons, il n'y a pourtant pas à en douter que les charges électriques des atomes ne soient quelque chose de très essentiel; par l'examen des vibrations électriques émises par les atomes, nous pouvons donc espérer obtenir des indications précieuses au sujet de la constitution de ces atomes. Voilà pourquoi une théorie des lignes spectrales et des formes compliquées du phénomène de ZEEMAN, ainsi que de leur relation avec les phénomènes chimiques, est un problème important de la théorie des électrons.

Passons maintenant aux phénomènes dans lesquels les électrons contenus dans les corps pondérables sont en jeu. Les questions que je vais choisir nous transportent dans le domaine de la théorie des électrons dans les métaux, une théorie qui, se rattachant à des considérations antérieures de WILH. WEBER et KOHLRAUSCH, a été développée avec succès, dans ces dernières années, par MM. RIECKE, DRUDE, J. J. THOMSON et d'autres physiciens. Avant tout, nous avons à rendre compte de l'étroite relation qui existe entre les propriétés électriques et calorifiques des métaux. L'existence d'une pareille relation est déjà prouvée par le fait que les métaux sont à la fois les meilleurs conducteurs de l'électricité et de la chaleur; sous ces deux rapports ils dépassent de beaucoup tous les autres corps. De plus, quand on les compare entr'eux, on constate toujours qu'une forte conductibilité électrique va de pair avec une forte conductibilité calorifique. G. WIEDEMANN et FRANZ avaient même déduit de leurs observations, qu'a une température déterminée le rapport des deux coefficients aurait la même valeur pour tous les métaux. Le tableau III suivant, qui donne pour 18° et 100° les résultats de mesures, faites avec le plus grand soin par MM. JAEGER et DIESSELHORST, prouve que cette loi, bien qu'elle ne soit pas absolument exacte, est du moins vérifiée d'une façon assez approchée pour un grand nombre de métaux.

Tableau III.

	$(k/\sigma)_{18^\circ}.10^{-8}$	$(k/\sigma)_{100^\circ}.10^{-8}$	$(k/\sigma)_{100^\circ}:(k/\sigma)_{18^\circ}$
Aluminium........	636	844	1,32
Cuivre II.........	665	862	1,30
Cuivre III........	671	871	1,30
Argent...........	686	881	1,28
Or...............	727	925	1,27
Nickel...........	699	906	1,30
Zinc.............	672	867	1,29
Cadmium..........	706	905	1,28
Plomb............	715	935	1,31
Etain............	735	925	1,26
Platine..........	753	1013	1,35
Palladium........	754	1017	1,35
Fer I............	802	1061	1,32
Fer II...........	838	1114	1,33
Bismuth..........	962	1077	1,12
Rotguss..........	757	955	1,26
Constantane.......	1106	1310	1,18

Les nombres donnés dans le tableau supposent, que la conductibilité calorifique k a été mesurée par la quantité de chaleur, exprimée en unités de travail, qui traverse par seconde un élément de surface d'un centimètre carré, dans le cas où il y a, dans un sens perpendiculaire à l'élément, une chute de température de 1° C. par cm.

Quant à la conductibilité électrique σ, elle est mesurée par la quantité d'électricité qui traverse un pareil élément de surface par unité de temps, dans le cas où il y a, dans un sens perpendiculaire à la surface, une force électrique égale à l'unité.

Je n'ai pas inséré dans le tableau les valeurs des conductibilités elles-mêmes, non seulement parce que c'est spécialement leur rapport qui nous intéresse, mais aussi parce que les expériences étaient arrangées de telle

façon qu'elles fournissaient directement la valeur de ce rapport. Je dirai toutefois qu'à 18° k et σ varient entre $k = 8{,}1 \times 10^5$, $\sigma = 0{,}84 \times 10^{-5}$ (bismuth) et $k = 421 \times 10^5$, $\sigma = 61{,}4 \times 10^{-5}$ (argent). Vous voyez que les valeurs du rapport k/σ diffèrent bien moins les unes des autres.

La voie que nous avons à suivre à présent s'indique d'elle-même. Il est tout naturel de considérer un courant électrique comme un mouvement progressif d'électrons dans les espaces entre les atomes des métaux. Or, si nous voulons arriver à une relation constante entre les conductibilités électrique et calorifique, nous devons chercher à expliquer la conduction de la chaleur au moyen de ces mêmes électrons mobiles, que nous qualifierons maintenant de „libres". Il faudra exclure d'autres causes, qui pourraient également produire une conductibilité pour la chaleur, ou du moins nous ne devons leur attribuer qu'une importance secondaire.

Mais comment pouvons nous imaginer une conductibilité calorifique produite par les électrons? Pour le faire, nous nous placerons au point de vue d'une théorie qui, au premier abord, n'a aucune relation avec notre problème, je veux dire de la théorie cinétique des gaz. Vous savez que dans cette théorie on admet un mouvement rapide et désordonné des molécules, et vous connaissez aussi deux résultats importants auxquels on est arrivé. En premier lieu, dans tout gaz l'énergie cinétique moyenne du mouvement progressif d'une molécule est proportionnelle à la température absolue, et en second lieu, à une température déterminée, cette enérgie moléculaire moyenne a la même valeur pour tous les gaz; nous la représenterons par αT, α signifiant toujours la même constante. Mais cette constante a une signification encore plus générale, très importante pour le but que nous avons en vue. L'étude mathématique des mouvements moléculaires a conduit à admettre, que chaque particule qui participe à ces mouvements, molécule, atome ou ion, quelle que soit sa grandeur, et quel que soit le corps qui la contienne, possède en moyenne toujours la même énergie cinétique. Il est donc naturel de supposer, que les électrons libres contenus dans les métaux sont animés, eux aussi, d'un mouvement dans tous les sens, avec des vitesses telles que l'énergie cinétique moyenne de chacun d'eux soit égale à αT. Si nous admettons que nous avons affaire à des électrons négatifs, dont la masse a la valeur excessivement petite que nous avons trouvée plus haut, notre hypothèse exige évidemment des vitesses par-

ticulièrement élevées. Si la masse d'un électron est la 2000e partie de celle d'un atome d'hydrogène, c. à d. la 4000e partie de celle d'une molécule d'hydrogène, cet électron doit se mouvoir avec une vitesse au moins 60 fois plus grande, pour avoir une énergie cinétique de même grandeur que celle d'une molécule d'hydrogène.

Nous devons nous représenter ensuite que, pas plus que les molécules d'un gaz, les électrons ne sont en état de continuer leur route en ligne droite sur une grande étendue. Ils peuvent non seulement entrer en collision les uns avec les autres, tout comme les molécules d'un gaz, mais leur mobilité est réduite aussi par la présence des atomes métalliques, entre lesquels ils sont emprisonnés. Nous nous figurerons que c'est surtout cette dernière circonstance qui limite la longueur des chemins libres rectilignes [8]).

Cela posé, il sera possible, dans la théorie de la conductibilité pour la chaleur, de suivre parfaitement l'exemple de la théorie des gaz. Si une colonne d'air verticale présente en haut une température plus élevée qu'en bas, on trouve dans les couches supérieures les plus grandes vitesses moléculaires. Mais, puisque des molécules de ces couches supérieures pénètrent dans les couches plus basses, et que réciproquement des molécules dont le mouvement est relativement lent arrivent en haut, il doit se produire évidemment une égalisation de la différence de température, une conduction de la chaleur. Il se passe quelque chose d'analogue pour les électrons, dans un métal inégalement chauffé en divers endroits; ici comme dans le gaz, l'effet dépendra de la longueur du chemin que les particules peuvent faire en ligne droite. Plus ce chemin est long, plus les électrons pénètrent profondément d'une couche dans un autre, ce qui favorise évidemment le transport d'énergie, c. à d. la conduction de la chaleur.

Dans cet ordre d'idées, M. Drude est arrivé à une formule pour le coefficient de conductibilité calorifique. Pour des raisons que je dirai plus tard, je ne vous présenterai ce coefficient que sous la forme, bien simple, qu'il prend, quand le métal ne contient qu'une seule espèce d'électrons libres. Si l'on considère toutes ces particules comme égales entr'elles, et si l'on représente par N leur nombre par unité de volume, par u la moyenne vitesse de leur mouvement thermique et par l la moyenne longueur du chemin libre, tandis que α est la constante universelle dont j'ai parlé tantôt, on a, suivant M. Drude,

$$k = {}^1/_3\, \alpha N l u.$$

Quant à la conductibilité électrique, le mouvement thermique y joue également un certain rôle et la longueur du chemin libre fait sentir son influence. C'est ce qui résulte du raisonnement suivant. Aussi longtemps qu'il n'y a pas de force électrique, le mouvement des électrons dans le métal est absolument désordonné; il a lieu de la même manière dans toutes les directions. Mais la force électrique introduit une certaine régularité dans cet état, parce que, sous son influence, les vitesses dans une direction qui correspond à la force sont rendues un peu plus fréquentes, modification qui dépendra évidemment de la grandeur de la force et qui est peut-être bien faible dans les cas ordinaires. Quoi qu'il en soit, on peut dire qu'au mouvement sans ordre, déjà existant, s'ajoute maintenant une certaine vitesse dans cette direction particulière, une *vitesse de courant*. Si nous parvenons à calculer cette dernière, il sera aisé de trouver le nombre des électrons qui traversent, par unité de temps et par unité de surface, un élément de surface perpendiculaire à la force électrique. Ce nombre une fois trouvé, on obtiendra l'expression du courant électrique en le multipliant par la charge e d'un électron; et, en divisant par la valeur numérique de la force électrique elle-même, on aura la conductibilité cherchée σ.

Or, il faut remarquer que la force électrique doit faire un vrai labeur de Sisyphe; à peine a-t-elle donné à un électron une petite vitesse dans la bonne direction, que cette vitesse se perd par un choc contre un atome métallique, ou change même complètement de direction. Voici maintenant de quelle façon nous pouvons faire un calcul, dont nous pourrons nous contenter en première approximation. Si τ est la moyenne durée de l'intervalle entre deux chocs consécutifs, nous pouvons dire qu'à un moment donné le temps, pendant lequel les électrons ont été soumis à l'action de la force électrique E, depuis la dernière rencontre avec un atome métallique, est en moyenne $\frac{1}{2}\tau$. La vitesse, produite pendant cet intervalle de temps, est $\frac{1}{2}\tau\frac{eE}{m}$, puisque la force qui agit sur une particule est eE et que par conséquent l'accélération est $\frac{eE}{m}$. Cette grandeur

$$\frac{1}{2}\tau\frac{eE}{m},$$

pour laquelle nous pouvons encore écrire

$$\frac{e\,l\,E}{2\,m\,u},$$

puisque $\tau = \frac{l}{u}$, peut être considérée comme la valeur de la vitesse de courant. En la multipliant par Ne, nous trouvons pour l'intensité du courant, par unité de surface et par unité de temps,

$$\frac{e^2\,N\,l\,E}{2\,m\,u},$$

ou bien

$$\frac{e^2\,N\,l\,u\,E}{4\,\alpha\,T},$$

puisque nous avons supposé que

$$\frac{1}{2}\,m\,u^2 = \alpha\,T.$$

Nous en déduisons enfin, pour la conductibilité électrique, la formule suivante, bien simple

$$\sigma = \frac{e^2\,N\,l\,u}{4\,\alpha\,T}. \tag{8}$$

Si vous comparez maintenant cette formule avec celle que j'ai donnée tantôt pour k, vous voyez que les deux expressions contiennent le facteur $N\,l\,u$. Les grandeurs N et l, qui varient probablement beaucoup d'un métal à un autre, disparaissent donc par division, et le rapport

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T \tag{9}$$

ne contient plus que des grandeurs, qui ne dépendent pas des propriétés particulières du métal. M. Drude est donc réellement parvenu à rendre compte de l'égalité du rapport $\frac{k}{\sigma}$ pour divers métaux; et nous pouvons dire que c'est là réellement un des plus beaux résultats de la théorie des électrons. Sa formule dit en outre que la valeur de $\frac{k}{\sigma}$ varie proportionnellement à la température absolue. Or, de 18° à 100°, la

valeur de T augmente dans le rapport de 1 à 1,28, et ce dernier nombre s'accorde d'une façon très satisfaisante avec les rapports qui sont donnés dans la dernière colonne du tableau III.

Pour bien juger de l'importance de ces résultats, on ne doit pas perdre de vue que, sans la théorie des électrons, on ne verrait aucune raison pour une relation entre les deux conductibilités.

M. Drude a trouvé que sa formule est vérifiée d'une façon éclatante quand on y substitue les valeurs absolues des diverses grandeurs. En effet, quand on emprunte aux observations la valeur de $\frac{k}{\sigma}$, on peut tirer de l'équation (9) la valeur de $\frac{\alpha}{e}$, et par conséquent trouver, pour chaque température, la valeur de $\frac{\alpha T}{e}$. Or, cette expression peut être calculée aussi d'une toute autre manière.

Raisonnons à cet effet à la façon de M. Reinganum. Comme e représente la charge électrique d'un atome d'hydrogène, le nombre des ions d'hydrogène, contenus dans un équivalent électrochimique, est $\frac{1}{e}$. Or, figurez-vous que nous avons dans un centimètre cube précisément un équivalent électrochimique, c. à d. 0,000104 grammes d'hydrogène, à l'état gazeux ordinaire et à la même température T pour laquelle la valeur de $\frac{k}{\sigma}$ a été trouvée. Cette quantité exerce une certaine pression, qu'il est possible d'évaluer et que nous nommerons p. Comme le gaz contient $\frac{1}{e}$ atomes et est diatomique, il se compose de $\frac{1}{2e}$ molécules, ce qui fait que l'énergie cinétique totale du mouvement de translation de ces particules est égal à $\frac{\alpha T}{2e}$. D'autre part, une formule fondamentale de la théorie cinétique des gaz dit, que la pression par unité de surface est égale aux deux tiers de cette quantité, de sorte que

$$p = \frac{\alpha T}{3e};$$

si l'on combine ce résultat avec la valeur de $\frac{\alpha T}{e}$ tirée de (9), il vient

$$\sqrt{\frac{3}{4}\frac{k}{\sigma}}\, T = 3p. \tag{10}$$

La masse d'un centimètre cube d'hydrogène, à 0° et sous une pression de 76 cm. de mercure, c. à d. de $1{,}013 \times 10^6$ unités C. G. S., est de 0,0000896 grammes; à 18° il vient donc

$$3p = 38 \times 10^5;$$

et en faisant usage de la valeur de $\frac{k}{\sigma}$, trouvée pour l'argent à la même température, nous trouvons de même

$$\sqrt{\frac{3}{4}\frac{k}{\sigma}T} = 38 \times 10^5.$$

Voila bien une très belle concordance, entre des nombres obtenus avec des données empruntées à des parties fort différentes de la physique.

Je regrette toutefois de devoir troubler quelque peu la satisfaction que vous donnera ce résultat. En reprenant les calculs de M. Drude, j'ai tâché de pénétrer un peu plus avant dans la question du mouvement individuel des particules d'un essaim d'électrons, et j'ai trouvé, au lieu de la formule (9), la suivante:

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{8}{9}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 T.$$

Il s'ensuit que la formule (10) devient

$$\sqrt{\frac{9}{8}\frac{k}{\sigma}T} = 3p;$$

et le premier membre de cette équation a la valeur 47×10^5, de sorte qu'il diffère maintenant assez considérablement de $3p$.

Il serait difficile de dire quelle est la signification de cet écart. Il se peut que dans mon calcul il se trouve quelque part une erreur, et ce serait bien là l'éventualité la plus heureuse; mais il n'est pas impossible non plus qu'un examen plus minutieux encore — j'ai aussi dû faire quelques hypothèses simplificatrices — conduise à un résultat s'écartant moins de celui de M. Drude. D'ailleurs, il est toujours possible que les circonstances réelles ne soient pas tout à fait aussi simples que nous les avons admises; peut-être y.a-t-il encore d'autres facteurs que le mouvement des électrons absolument libres, qui contribuent à la conductibilité la chaleur. Quoi qu'il en soit, la conclusion reste, que

la théorie dans laquelle on admet des électrons libres, qui se meuvent, tout comme les molécules gazeuses, avec une vitesse dépendante de la température, est capable de rendre compte, en première approximation, de la conductibilité pour la chaleur et pour l'électricité, ainsi que de la relation qui existe entre ces deux phénomènes.

Les mêmes idées fondamentales peuvent être appliquées à l'explication d'autres phénomènes, comme les courants thermo-électriques et les phénomènes qui portent les noms de PELTIER, THOMSON (Lord KELVIN) et HALL. C'est ce qu'ont déjà fait MM. RIECKE et DRUDE. Je ne puis m'attarder à traiter complètement les problèmes qui se présentent à ce propos, et je dois me borner à montrer en quelques mots quelle est la forme que prennent ces explications, quand on n'admet qu'*une seule* espèce d'électrons libres à charges négatives.

Figurons nous en premier lieu que deux pièces A et B de métaux différents soient en contact l'une avec l'autre. Quand un pareil système a partout la même température, il s'établit, comme vous savez, un état d'équilibre, dans lequel il y a une certaine différence de potentiel. Celle-ci, la différence de potentiel de contact comme on l'appelle, a été attribuée par HELMHOLTZ à l'existence de certaines „forces moléculaires", que les particules métalliques exerceraient, à une distance excessivement petite, sur l'électricité; c'est là une conception que nous pouvons immédiatement introduire dans la théorie des électrons. Ainsi p. ex., si les électrons libres subissent de la part du métal A une attraction plus forte que de la part de B, un certain nombre de ces électrons passent de B vers A; bien entendu quand il n'existe pas encore de différence de potentiel. Par là A prend une charge négative et B une charge positive, et il en résulte bientôt un état stationnaire, dans lequel la force qui agit sur les électrons en vertu de la différence de potentiel, fait équilibre à celle qui résulte de l'inégalité d'attraction. Toutefois, il n'est pas difficile de démontrer que les forces moléculaires de HELMHOLTZ ne peuvent jamais produire un courant dans un circuit métallique fermé; nous avons donc à chercher une autre explication des courants thermo-électriques.

Nous partirons, à cet effet, de cette hypothèse, que les électrons libres dans les métaux se sont séparés des atomes par une espèce de dissociation, et que l'équilibre exige, que le nombre N de ces particules, par unité de volume, a, dans chaque métal, une valeur déter-

minée, qui dépend de la température d'après une certaine loi. Si, dans le système de deux métaux considéré tantôt, cette valeur est plus petite pour A que pour B, le mouvement thermique des électrons aura pour conséquence, que ces particules passeront en plus grand nombre de B vers A que de A vers B. Mais il est évident qu'un pareil phénomène, que nous pouvons qualifier de „distillation" d'électricité négative de B vers A, doit prendre fin au bout d'un certain temps. L'accumulation d'électricité négative en A et la charge positive correspondante en B produisent une différence de potentiel, sous l'influence de laquelle le mouvement des particules négatives est ralenti dans la direction de B vers A, tandis qu'il est accéléré dans la direction opposée. Dès que cette influence a fait que les électrons se déplacent en quantités égales dans les deux directions, la différence de potentiel a atteint sa valeur définitive.

Pour arriver maintenant à une expression pour la force électromotrice dans un circuit thermo-électrique, on n'a qu'à appliquer ces considérations aux deux points de contact, en tenant compte de la différence de température et de la différence d'intensité correspondante du mouvement thermique. De plus, on ne doit pas oublier qu'à l'intérieur de chacun des deux métaux les différences de température tendent à produire un mouvement des électrons dans un sens déterminé.

Je n'ai pas besoin de vous donner la formule finale; je dirai seulement qu'en fin de compte tout dépend du rapport des valeurs N_1 et N_2, que prend dans les deux métaux le nombre N des électrons libres. Si N_1 et N_2 sont indépendants de la température, ou bien si un échauffement les fait varier dans le même rapport, il s'établit une différence de potentiel proportionnelle à la différence de température entre les deux soudures. Mais, si le rapport N_1/N_2 est lui-même une fonction de la température, la relation entre la force et les températures devient plus compliquée.

Quant à ce qui regarde la valeur absolue de la force électromotrice, la théorie conduit à une règle très simple et bien remarquable. Figurez vous un électron qui parcourt *une fois* le circuit thermo-électrique tout entier; la force électromotrice effectue alors un certain travail. Or, la grandeur de ce travail ne diffère que par un certain coefficient numérique, dépendant du rapport N_1/N_2, de la différence des valeurs que prend la grandeur αT, déjà plus d'une fois mentionnée, aux endroits des soudures. Cette différence, nous pouvons la considérer comme

l'accroissement que subit l'énergie cinétique moyenne du mouvement progressif d'une molécule, quand on échauffe un gaz depuis la température de la soudure la plus froide jusqu'à celle de la soudure la plus chaude [9]).

A ce que je viens de dire de la façon dont les courants thermo-électriques prennent naissance, se rattache l'étude des phénomènes thermiques qui se produisent dans un circuit thermo-électrique, quand celui-ci est traversé par un courant. La solution de ce problème exige des calculs assez compliqués, mais on n'y rencontre, en principe, aucune difficulté. Pour chaque partie du circuit nous devons tenir compte de trois choses: en premier lieu de l'énergie des électrons qui y pénètrent, puis de l'énergie des électrons qui la quittent, et enfin du travail effectué par les forces qui agissent sur les électrons contenus dans la partie considérée. De cette façon, la loi de l'énergie nous fait connaître la quantité de chaleur que nous devons enlever ou fournir au métal, pour maintenir sa température constante, et c'est précisément de cette quantité de chaleur que nous disons, qu'elle est développée ou absorbée dans le conducteur. Or, la valeur que l'on trouve ainsi se compose de trois parties. La première est indépendante du courant électrique et provient uniquement de la conduction calorifique. La deuxième est proportionnelle au carré de l'intensité du courant; elle correspond à la loi de Joule. Quand à la troisième partie de notre expression, elle varie comme la première puissance de l'intensité de courant, et change de signe quand le courant change de direction; elle signifie un développement de chaleur quand le courant est dans un sens, et une absorption de chaleur quand il a lieu dans l'autre. Ce troisième terme donne des formules pour l'effet Peltier ou l'effet Thomson, suivant qu'on l'applique à un point de contact ou à un métal homogène, dans lequel la température varie d'un point à un autre.

Ce qu'il y a surtout de remarquable aux résultats ainsi obtenus, c'est qu'ils satisfont aux relations auxquelles on arrive dans la théorie thermodynamique, bien connue, des phénomènes thermo-électriques.

Permettez-moi maintenant de revenir encore une fois à l'action d'un champ magnétique. De même qu'il agit sur les électrons en mouvement dans un gaz raréfié, il agit aussi sur les électrons des métaux et donne ainsi naissance à des phénomènes intéressants; je traiterai brièvement un

d'entre eux, le phénomène de Hall, le premier des phénomènes de ce genre qu'on ait découvert.

Pour observer ce phénomène nous opérons de la manière suivante: A travers une plaque métallique mince, de forme rectangulaire *abcd* (fig. 6), nous faisons passer, dans la direction de la flèche, un courant électrique, dont les points d'entrée et de sortie sont placés sur les côtés *ab* et *cd*. Nous cherchons sur les deux autres côtés deux points *p* et *q* où le potentiel à la même valeur, de sorte que l'on n'observe aucun courant de dérivation quand on les relie par un fil métallique. Or, quand on introduit un galvanomètre dans ce circuit dérivé, on constate qu'il accuse l'existence d'un courant, dès qu'on produit un champ magnétique, dont les lignes de force sont perpendiculaires à la plaque, et ce courant reste constant, aussi longtemps qu'on ne change ni l'intensité du „courant principal", ni celle du champ. On a trouvé, que l'intensité du courant de Hall est proportionnelle à l'intensité du courant principal, aussi bien qu'à la force magnétique, pourvu que cette dernière ne résulte pas de champs trop intenses. Du reste, l'effet change de sens quand on renverse le courant principal ou le champ magnétique.

Dans la théorie des électrons, l'explication du phénomène est si facile que nous aurions aisément pu le prédire, en partant de nos hypothèses fondamentales. Figurez-vous de nouveau qu'un courant électrique consiste uniquement en un déplacement des électrons négatifs; lancer un courant à travers la plaque, dans le sens de la flèche, signifie donc: donner à ces particules une vitesse de bas en haut. Sous l'action d'un champ magnétique, dont les lignes de force sont dirigées p. ex. vers nous, elles seront déviées vers la gauche, ainsi que cela résulte de la règle pour la force électromagnétique. Evidemment cela donnera naissance à un courant dans le circuit dérivé, ou bien, si cette dérivation n'existe pas, à une différence de potentiel entre les bords *ac* et *bd*; le potentiel s'élèvera sur *bd* et s'abaissera sur *ac*.

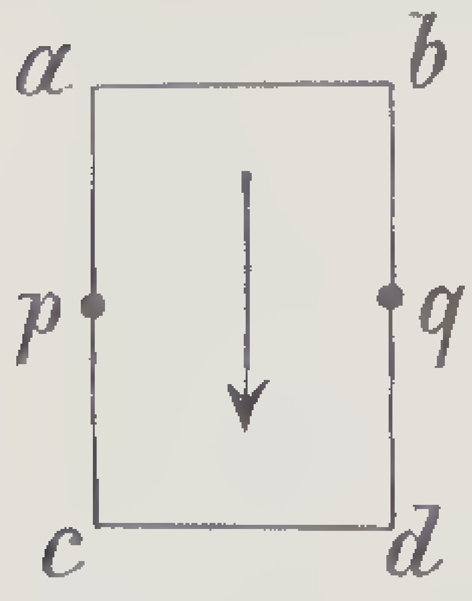


Fig. 6.

Il est aisé d'ailleurs de calculer, du moins approximativement, la grandeur de cet effet. Nous représenterons de nouveau par e la charge d'un électron, par H l'intensité du champ magnétique, et par v la vitesse de déplacement des électrons, c. à d. la vitesse commune, dirigée de bas en haut dans notre exemple, que les électrons possèdent outre le mouvement thermique irrégulier. Alors la force, qu'un électron subit

par suite de l'existence simultanée du courant principal et du champ magnétique, est evH, et si les bords *ac* et *bd* sont isolés, la différence de potentiel entre ces bords, ainsi que la force électrique E correspondante, augmenteront jusqu'à ce que la force eE exercée sur un électron fasse exactement équilibre à cette action électromagnétique evH. Nous avons donc

$$E = vH,$$

une relation dont on comprend l'intérêt, quand on remarque que la force électrique transversale E est fournie par la mesure du courant de Hall, de sorte que la vitesse de déplacement des électrons peut être calculée au moyen de la formule

$$v = \frac{E}{H}.$$

Ce calcul a été effectué par M. Boltzmann il y a plusieurs années déjà, immédiatement après que le phénomène de Hall fût découvert. Il conduit à ce résultat curieux que la vitesse de courant est très faible, même pour des courants très forts. Dans le cas d'un fil de cuivre, d'une section de 1 mm.^{2}, traversé par un courant de 1 amp., on peut l'estimer à 0,005 cm. par seconde. Pour le nickel le résultat est à peu près 0,2 cm., tandis que pour le bismuth cette vitesse atteint la valeur exceptionnellement élevée de 90 cm. par seconde. Vous voyez par là combien est petit le changement qu'introduit une force électrique, même assez grande, dans le mouvement thermique désordonné, dont la vitesse peut atteindre des milliers de mètres par seconde.

Nous pouvons maintenant nous occuper de la question importante, s'il suffit de considérer, dans la théorie des électrons appliquée aux métaux, une seule espèce d'électrons libres. A ce propos, nous devons remarquer en premier lieu que la théorie exige que le phénomène de Hall soit dans un sens ou dans l'autre, suivant que l'on a affaire à des électrons positifs ou négatifs. J'ai déjà dit quel doit être le sens du phénomène, quand il n'intervient que des électrons négatifs. Dans le cas auquel se rapporte la fig. 6, et avec une direction du champ magnétique comme nous venons de la supposer, c'est au bord *bd* que le potentiel sera le plus élevé. Mais nous arrivons à la conclusion inverse, quand le courant principal, indiqué par la flèche, est considéré comme un mouvement d'électrons positifs. En effet, ces électrons

se déplacent alors de haut en bas; le champ magnétique les fait donc dévier vers la gauche, tout comme les particules négatives de tantôt, de sorte que le potentiel s'élève en p et s'abaisse en q.

Or, on a réellement constaté que l'effet de Hall n'a pas toujours le même sens. Dans la disposition expérimentale que nous venons de supposer, le potentiel s'élève au bord bd, quand la plaque est faite p. ex. de bismuth, d'or ou de cuivre; il s'élève par contre au bord ac quand on opère avec du fer ou du zinc. Cela semble prouver qu'il existe aussi bien des électrons libres positifs que des électrons libres négatifs, et que pour les métaux cités en premier lieu c'est le mouvement des particules négatives, pour le fer et le zinc le mouvement des particules positives qui détermine la direction du courant de Hall. Il va sans dire que, dans cette manière de voir, il n'est pas nécessaire d'aller aussi loin que de supposer, que dans l'un des corps ce sont *seulement* les électrons positifs qui se déplacent, et dans l'autre *uniquement* les électrons négatifs. Il est évident que, si les deux espèces de particules participent au courant, de sorte qu'une section déterminée est traversée, dans un certain laps de temps, par n particules positives dans une direction et par n' particules négatives dans l'autre, les deux effets transversaux peuvent s'annuler mutuellement pour une certaine valeur du rapport n/n', — une valeur qui peut d'ailleurs varier d'un métal à un autre —; dans ces conditions le courant de Hall aura l'une ou l'autre direction, suivant que le rapport réellement existant est plus grand ou plus petit que cette valeur particulière.

La conception d'un mouvement électrique comme un courant double d'électrons positifs et négatifs se trouve dans les travaux de M. Drude; il s'en sert p. ex. pour expliquer les écarts de la loi de Wiedemann et Franz. Mais, en y regardant de plus près, on rencontre des difficultés qui me paraissent d'un si grand poids, que je voudrais tâcher d'expliquer autant que possible les phénomènes, en ne faisant usage que d'une seule espèce d'électrons réellement libres des atomes métalliques.

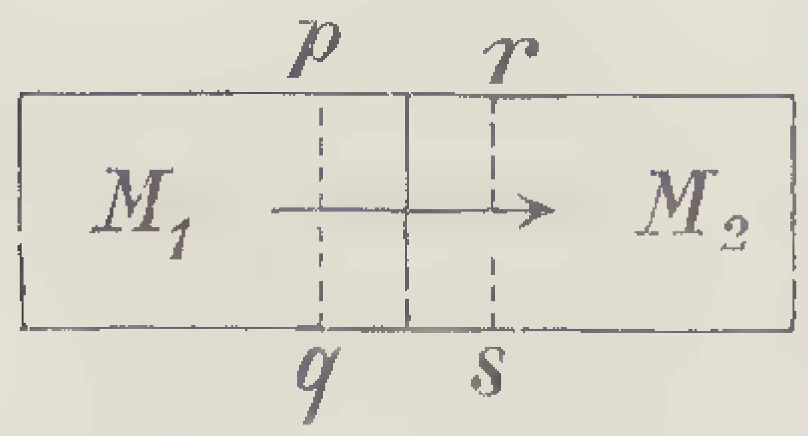


Fig. 7.

On rencontre déjà une difficulté quand on traite le simple cas, où un courant passe d'un métal M_1 dans un autre M_2 (fig. 7). Soient pq et rs des sections de part et d'autre de la surface de contact;

si la première est traversée par n_1 électrons positifs de gauche à droite et par n_1' électrons négatifs de droite à gauche, et que la seconde est traversée vers la droite par n_2 électrons positifs et vers la gauche par n_2' électrons négatifs, nous devons poser

$$n_1 + n_1' = n_2 + n_2',$$

puisque nous attribuons à tous les électrons des charges de même grandeur.

Nous ne pouvons pas nous attendre à ce qu'on ait séparément $n_1 = n_2$ et $n_1' = n_2'$. Or, si $n_1 > n_2$ il faut qu'il s'accumule $n_1 - n_2$ électrons positifs, et tout autant $(n_2' - n_1')$ d'électrons négatifs à l'endroit du contact. Par contre, si $n_1 < n_2$, des électrons positifs et négatifs seraient enlevés, en nombres égaux, de la couche de transition. On peut donc dire qu'il se produirait une accumulation ou une perte d'„électricité neutre", et cela sans cesse, aussi longtemps que dure le courant.

On peut même dire qu'un pareil changement dans la distribution de l'électricité neutre n'a pas besoin d'un courant électrique pour s'établir. Les causes qui déterminent l'existence d'une différence de potentiel de contact, que ce soient les forces moléculaires de HELMHOLTZ ou le mouvement thermique des électrons, devraient avoir en général la même conséquence. Vous n'avez qu'à vous rappeler, comme nous l'avons remarqué précédemment, que le passage d'une espèce déterminée d'électrons d'un métal dans un autre ne peut prendre fin, que quand il s'est produit une différence de potentiel d'une grandeur bien déterminée. Or, nous ne pouvons pas attendre que cette différence de potentiel, nécessaire pour l'établissement de l'équilibre, ait précisément la même grandeur pour les électrons positifs que pour les négatifs, du moins si nous ne voulons pas entrer dans de nouvelles hypothèses, imaginées spécialement dans ce but. Au contraire, nous devons conclure que, quand il existe deux espèces d'électrons libres, un véritable état d'équilibre ne peut s'établir, s'il n'y a pas d'autres facteurs qui entrent en jeu; l'état qui se produit alors ne peut être qualifié de stationnaire qu'en ce sens, que, pour une valeur déterminée de la différence de potentiel, il passe tout autant de particules positives que de particules négatives de l'un des métaux dans l'autre. Dans ces conditions les charges des métaux ne sont pas changées, mais il n'en est pas de même de la quantité d'électricité neutre contenue dans un espace déterminé.

Qu'adviendra-t-il dans ce cas, ou dans le précédent, de la quantité

d'électricité neutre ainsi accumulée? Ou bien elle restera au même endroit, ou bien elle disparaîtra d'une façon ou d'une autre de la partie considérée du système; cela pourrait p. ex. avoir lieu de cette façon-ci, que chaque électron positif se combine avec un électron négatif, et que les complexes ainsi formés reviennent, par une espèce de diffusion, vers les endroits qui ont perdu de l'électricité neutre par suite du mouvement des électrons. Je pense que vous auriez quelque difficulté à admettre la première hypothèse; elle conduirait à refuser à l'électricité neutre presque toute signification, puisque nous devrions admettre qu'une accumulation de cette électricité, poursuivie pendant des heures et même des jours, ne se manifeste d'aucune manière, et que d'autre part la provision d'électricité neutre dans un métal est pour ainsi dire inépuisable. Quant à la deuxième supposition, elle est en désaccord avec le deuxième principe fondamental de la thermodynamique. Si elle était conforme à la réalité, deux pièces métalliques en contact, de même température, constitueraient un système où l'état serait stationnaire, et où se développerait pourtant continuellement de la chaleur à l'endroit où se combinent les électrons contraires, tandis que de la chaleur serait absorbée à l'endroit où ils se séparent.

Je dois ajouter que M. Drude tranche la difficulté en admettant entre le nombre des électrons libres positifs et celui des électrons libres négatifs, dans deux métaux, une relation telle que *la même* différence de potentiel suffit à arrêter le transport des particules positives aussi bien que des négatives [10]).

Il est vrai que la difficulté est ainsi levée pour ce cas-là, mais elle reparaît malheureusement, et ne se laisse plus surmonter aussi aisément, quand on considère de près ce qui se passe dans les parties homogènes du circuit thermo-électrique, où la température change d'un point à un autre.

Ces remarques suffiront pour vous faire comprendre dans quelles complications nous nous aventurons, quand nous voulons admettre l'existence de courants doubles. Remarquons aussi que le fait que, dans tous les cas où l'on a affaire, sans aucun doute, à des électrons positifs, comme dans le cas des rayons de Goldstein ou des rayons α, la masse des électrons est du même ordre de grandeur que les atomes chimiques, est peu favorable à une pareille conception. On s'accorderait bien avec cette grande masse des électrons positifs, si l'on admettait que les charges positives sont invariablement liées aux atomes métalliques, et que

ce sont les charges négatives seules qui opèrent le passage d'électricité d'un endroit à un autre, en traversant librement les espaces intermoléculaires.

Au point où nous en sommes, un examen théorique approfondi du phénomène de Hall pourra seul apporter une décision. Dans cette étude on ne devra pas oublier, que même les électrons qui ne se séparent pas des atomes peuvent posséder dans ceux-ci une certaine mobilité, que ces mouvements internes peuvent également être modifiés par la force magnétique extérieure, et que cette circonstance peut avoir une influence sur le mouvement des particules libres. Il ne me paraît pas impossible que de cette manière on réussisse, en fin de compte, à expliquer le phénomène de Hall dans le fer, sans devoir faire intervenir des électrons positifs libres. Si cette attente était déçue, il ne resterait plus alors qu'à considérer aussi comment se comporte l'électricité neutre.

Bien que le temps presse, je ne puis m'empêcher pourtant de vous dire, avant de finir, quelque chose encore des propriétés optiques des métaux. Suivant la théorie électro-magnétique, elles sont intimement liées aux propriétés électriques. C'était même une des premières conclusions de Maxwell, que les bons conducteurs doivent être peu transparents. Cependant la relation, prédite par la théorie, entre le pouvoir absorbant et la conductibilité, est longtemps restée sans confirmation expérimentale; ce n'est que dans ces derniers temps, que MM. Hagen et Rubens ont réussi à prouver que, pour des rayons calorifiques de grande longueur d'onde, le pouvoir absorbant d'un métal, et le pouvoir émissif qui y correspond, peuvent être déduits de la conductibilité, en valeur absolue, d'une manière très satisfaisante.

Ce résultat important, qui en lui-même est indépendant de la théorie des électrons, nous fait prévoir que pour les métaux dont la conductibilité peut-être calculée d'après la théorie de Drude, des considérations analogues suffiront à expliquer l'absorption et l'émission de rayons lumineux, ou plutôt de rayons calorifiques.

Voilà pourquoi j'ai calculé les pouvoirs absorbant et émissif d'un métal, en considérant, pour simplifier, une plaque mince et des rayons qui lui sont perpendiculaires; je me conforme d'ailleurs tout à fait aux idées de M. Drude. On obtient aisément une expression pour l'absorption, quand on se sert des équations de la théorie de Maxwell, et que

l'on substitue, pour la conductibilité, la valeur (8) que nous avons trouvée [11]). Voici le résultat:

$$A = \frac{\pi c}{\alpha T} N e^2 u l \Delta;$$

c est la vitesse de propagation de la lumière et Δ représente l'épaisseur de la plaque; les autres grandeurs n'ont plus besoin d'explication. La formule nous fait connaître quelle fraction de l'énergie rayonnante, qui vient frapper la plaque, est absorbée dans le métal.

Quant à ce qui concerne l'émission, j'ai songé qu'un électron qui se meut avec une vitesse constante n'est pas une source de radiations. Un rayonnement ne se produit que lorsque la vitesse change, c. à d., dans nos idées, au moment du choc contre les atomes métalliques. On peut calculer ce rayonnement, et faire usage du théorème de Fourier pour le décomposer suivant les longueurs d'onde; ce qui nous intéresse uniquement, c'est la portion du rayonnement total qui correspond aux grandes longueurs d'onde.

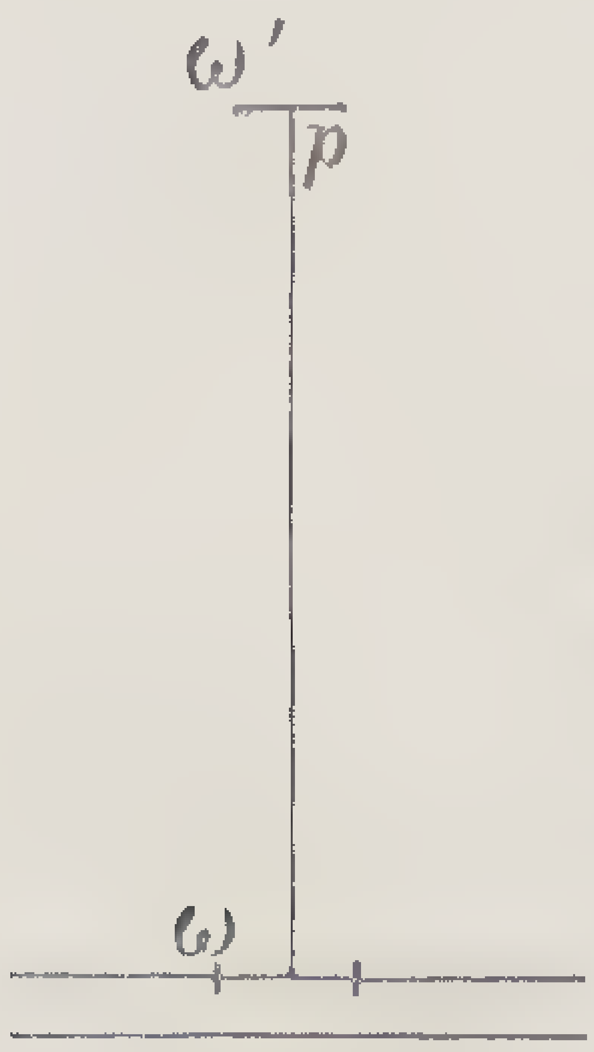


Fig. 8.

Je vais vous communiquer maintenant le résultat. Je considère une petite portion ω de la face antérieure de la plaque (fig. 8), et, en un point P de la normale, situé à une grande distance r de la plaque, je prends un élément de surface ω', parallèle à cette dernière. Pour la quantité d'énergie rayonnante, émise par ω par unité de temps et traversant ω', on peut écrire, pour autant qu'elle se rapporte à des longueurs d'onde comprises entre λ et $\lambda + d\lambda$,

$$\frac{S \omega \omega' d\lambda}{r^2},$$

où le facteur S doit être considéré comme la mesure du pouvoir émissif de la plaque. Pour ce pouvoir j'ai trouvé l'expression

$$S = \frac{4 \pi c^2}{3 \lambda^4} N e^2 u l \Delta.$$

Il résulte de cette expression, et de celle qui a été trouvée pour le

pouvoir absorbant, que le rapport $\frac{S}{A}$ est indépendant de l'épaisseur Δ de la plaque, ainsi que de toutes les grandeurs par lesquelles les métaux se distinguent les uns des autres. En effet, on a

$$\frac{S}{A}=\frac{4}{3}\frac{c\alpha T}{\lambda^4}; \tag{11}$$

un résultat qui est d'accord avec la célèbre loi de KIRCHHOFF, d'après laquelle le rapport entre les pouvoirs émissif et absorbant a la même valeur pour tous les corps, et est une fonction universelle de la température et de la longueur d'onde. Cette fonction se trouve en même temps déterminée au moyen de la théorie des électrons, il est vrai dans le seul cas de très grandes longueurs d'onde.

Ce serait bien beau, si nous pouvions étendre cette théorie à de petites longueurs d'onde. Malheureusement, je n'y ai pas réussi jusqu'ici. La théorie thermodynamique du rayonnement montre, que la longueur d'onde, pour laquelle le rapport entre S et A est maximum, est inversement proportionnelle à la température absolue. Déduire cette loi, la loi de déplacement de WIEN, comme on l'appelle, de la théorie des électrons, et trouver de quelle façon le produit constant de cette longueur d'onde et de la température est lié aux propriétés des électrons, une relation à laquelle on peut s'attendre, puisqu'il s'agit ici encore une fois d'une constante universelle, voilà des problèmes encore insolubles pour le moment. On rencontre même des difficultés quand on veut se rendre compte de la raison pour laquelle l'échauffement d'un corps fait augmenter la proportion des petites longueurs d'onde dans son rayonnement, c. à d. quand on cherche à expliquer le simple fait que les corps deviennent lumineux quand on élève leur température.

Je ne dois pas passer sous silence que M. PLANCK, dans sa théorie électromagnétique du rayonnement, est parvenu beaucoup plus loin que la théorie des électrons n'a permis de le faire jusqu'ici; il a réellement trouvé pour le rapport $\frac{S}{A}$ une équation générale, s'appliquant à toutes les longueurs d'onde et toutes les températures. Notre expression, pour des ondes de très grande longueur, s'accorde heureusement avec celle de ce physicien.

M. PLANCK a tiré de sa formule des conclusions très remarquables,

que nous pouvons d'ailleurs déduire de la formule (11), de sorte qu'il n'est pas nécessaire de quitter la théorie des électrons. En effet, la grandeur $\frac{S}{A}$ détermine l'émission d'un corps absolument noir; cela résulte directement du fait que pour un tel corps le pouvoir absorbant $A = 1$. Or, on a étudié expérimentalement le rayonnement d'un corps noir, tant au point de vue de l'intensité totale que de la répartition de cette intensité entre les diverses longueurs d'onde.

Grâce aux travaux de MM. Lummer et Pringsheim et de M. Kurlbaum, on peut indiquer la valeur absolue de $\frac{c \alpha T}{\lambda^4}$ pour différentes longueurs d'onde et diverses températures; on en peut tirer la valeur de αT pour chaque température. Nous connaissons ainsi l'énergie cinétique moyenne du mouvement progressif d'une seule molécule gazeuse. Divisant par la valeur trouvée l'energie cinétique totale d'un gaz, qu'on peut déduire de sa pression, on obtient le nombre des molécules gazeuses. Puis, comme on peut déterminer la masse totale du gaz, on en peut déduire la masse d'une molécule, p. ex. d'hydrogène. La moitié de ce nombre est la masse d'un atome d'hydrogène. Divisant ensuite par l'équivalent électrochimique de l'hydrogène, nous trouvons la charge d'un ion d'hydrogène, c. à d. la grandeur de notre quantité élémentaire d'électricité. Enfin, en combinant ce résultat avec la valeur de $\frac{e}{m}$ pour un électron négatif, on obtient la valeur de m, ce qui permet de déduire de l'équation (7) le rayon d'un électron.

J'ai réuni dans le tableau IV les nombres ainsi obtenus; bien qu'il soit possible qu'ils doivent subir quelque modification, lorsque quelques points de la théorie auront été traités d'une manière plus précise, au point de vue de l'ordre de grandeur on peut avoir pleine confiance dans les résultats. Pour le calcul des deux derniers nombres, je me suis servi de la valeur de $\frac{e}{m}$, telle qu'on la déduit de l'étude des rayons β, dans le cas de petites vitesses [12]).

Ce sera sans doute une satisfaction pour les électro-techniciens, que d'apprendre qu'on a pu déterminer maintenant la plus petite quantité d'électricité à laquelle on ait jamais affaire. Elle est en nombre rond 10^{-19} coulombs.

Tableau IV.

$$\alpha = 1,6 \times 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{degré}}.$$

Nombre de molécules dans un gaz par cm.³ à 0° et sous pression atmosphérique	$3,5 \times 10^{19}$
Masse d'un atome d'hydrogène	$1,3 \times 10^{-24}$ grammes.
Quantité élémentaire d'électricité	$1,3 \times 10^{-20}$ unités C. G. S. électromagnétiques.
Masse d'un électron négatif	$7,4 \times 10^{-28}$ grammes.
Rayon d'un électron négatif	$1,5 \times 10^{-13}$ cm.

Arrivé à la fin de ma conférence je crains fort de n'avoir pas répondu à votre attente, n'ayant rien dit des propriétés magnétiques des métaux, qui sont cependant pour vous de la plus haute importance. La raison en est que l'explication des phénomènes compliqués du magnétisme est encore pleine de difficultés. On peut se figurer qu'un aimant contient des électrons animés d'un mouvement de rotation ou circulaire; M. Voigt, et tout dernièrement M. Langevin, ont obtenu des résultats très intéressants par l'étude mathématique de ces mouvements. D'autre part, les considérations de M. du Bois, bien qu'elles ne soient pas du domaine de la théorie des électrons, pourront cependant lui être très utiles. Mais, en attendant, je ne saurais vous présenter sur ce sujet des résultats aussi simples que ceux que j'ai eu l'honneur de vous développer.

D'ailleurs, il est plus que temps que je termine. Je le fais en vous remerciant de tout cœur pour l'attention que vous m'avez prêtée.

Remarques et notes explicatives.

1) Un examen des effets électriques qui se produisent dans un corps diélectrique, mis en mouvement dans un champ magnétique, a également prouvé que l'éther n'est pas entraîné par le déplacement de la matière pondérable. On doit à M. H. A. Wilson des expériences de ce genre, dans lesquelles un cylindre creux en ébonite, recouvert de couches métalliques à l'intérieur et à l'extérieur, tournait rapidement autour de son axe, dans un champ parallèle à cette ligne. En traversant les lignes de force, les éléments de volume de l'ébonite deviennent le

siège d'une force électrique, qui donne lieu à une différence de potentiel entre les armatures. Or, l'effet observé était proportionnel, non à la constante diélectrique ε toute entière, comme cela devrait être si tout ce qui se trouve entre les armatures participait à la rotation, mais à $\varepsilon - 1$, son excès sur l'unité, c. à d. sur la constante diélectrique de l'éther. Cela prouve bien que l'éther n'est pas mis en mouvement.

Dans des expériences antérieures, M. BLONDLOT avait déjà montré qu'un courant d'air, lancé à travers un champ magnétique, ne donne lieu à aucun effet électrique appréciable. Cela tient à ce que, pour l'air, la constante diélectrique ε est très voisine de l'unité.

2) Ce sont les rayons γ qui font exception. Ils consistent très probablement, comme les rayons de RÖNTGEN, en des perturbations brusques et de courte durée de l'équilibre électromagnétique, qui se propagent dans l'éther.

3) Dans mes articles sur la théorie de MAXWELL et la théorie des électrons, parus dernièrement dans l',,Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften", j'ai introduit, en suivant l'exemple de HERTZ et HEAVISIDE, de nouvelles unités, qui présentent certains avantages dans les développements théoriques. Mais, dans cette conférence, j'ai cru bien faire en conservant les unités qui sont d'usage universel.

4) J'ai en vue ici l'influence que la matière pondérable exerce sur la vitesse de propagation de rayons lumineux de couleurs différentes, une influence dont la grandeur détermine les valeurs des indices de réfraction, et que l'on explique en admettant que les électrons sont mis en vibration par les ondes lumineuses.

Pour simplifier, nous nous bornerons à considérer le cas d'un gaz, dont la densité est tellement faible qu'il est permis de négliger l'action mutuelle des molécules; nous admettrons que chaque molécule contient un seul électron mobile, de charge e et de masse m. Cette particule a une certaine position d'équilibre, vers laquelle elle est ramenée, du moment qu'elle en est écartée à une distance r, par une force proportionnelle à cet écart. Cette force peut-être représentée par kr, où k est une constante qui dépend de la nature de la molécule.

Ainsi que nous le reconnaîtrons tantôt, dans les cas que nous consi-

dérerons, il est permis de poser que le déplacement r est proportionnel à la force électrique E, à laquelle la molécule est soumise. Or, si $r = sE$, et si l'on représente par N le nombre des molécules par unité de volume, la théorie électromagnétique de la lumière donne la formule suivante pour l'indice de réfraction :

$$\nu = \sqrt{1 + hseN},$$

où h est une constante qui dépend du choix des unités. Si l'on se sert des unités électromagnétiques ordinaires, et que l'on représente par c la vitesse de la lumière dans l'éther, on a $h = 4\pi c^2$.

Comme dans le cas d'un gaz l'indice de réfraction est peu différent de l'unité, on peut encore écrire

$$\nu = 1 + \frac{1}{2} hseN.$$

Pour déterminer s, nous considérerons un faisceau de rayons lumineux polarisés en ligne droite, avec un nombre de vibrations déterminé. En chaque point d'un pareil faisceau il y a une force électrique E, dont l'intensité varie périodiquement et qui est constamment dirigée suivant la même droite; mettons que sa grandeur est

$$E = a \cos nt,$$

où n représente la fréquence des vibrations. La force qui agit ainsi sur l'électron a la grandeur $ae \cos nt$ et, pour déterminer le déplacement r que l'électron subit, sous son influence, suivant la droite en question, on a l'équation différentielle

$$m \frac{d^2r}{dt^2} = ae \cos nt - kr;$$

le dernier terme provient de la force qui agit vers la position d'équilibre. Cette équation montre que l'électron peut exécuter, sous l'influence de la force électrique E, un mouvement vibratoire dont la fréquence est n; en effet, on satisfait à l'équation en posant

$$r = \frac{ae}{k - mn^2} \cos nt,$$

ou bien, si l'on pose

$$\frac{k}{m} = n_0^2,$$

$$r = \frac{ae}{m\,(n_0{}^2 - n^2)} \cos nt.$$

On voit par là que l'écart r de l'électron est bien proportionnel à la force électrique E et que le coefficient s est égal à

$$s = \frac{e}{m\,(n_0{}^2 - n^2)}.$$

Enfin on trouve pour l'indice de réfraction

$$\nu = 1 + \frac{hNe^2}{2m(n_0{}^2 - n^2)}.$$

La constante n_0 signifie la fréquence des *vibrations propres*, que l'électron effectuerait sous l'action de la force kr seule. Nous supposerons que cette fréquence correspond à un endroit du spectre, situé bien loin dans l'ultra-violet. Alors on a pour la partie visible du spectre $n < n_0$ et $\nu > 1$; l'indice augmente avec n, ce qui explique la dispersion telle qu'on l'observe en réalité.

En mesurant ν pour diverses valeurs de n, on peut maintenant calculer les constantes n_0 et $\frac{Ne^2}{m}$, puisque h aussi est connu. Si l'on se sert d'ailleurs de la valeur de $\frac{e}{m}$, telle qu'elle est fournie p. ex. par les observations de l'effet Zeeman, on peut aussi trouver Ne. D'autre part, il y a moyen de trouver la quantité d'électricité $N\mathrm{e}$ qu'il faudrait, pour donner à chaque molécule du gaz contenu dans l'unité de volume une charge e égale à celle d'un ion électrolytique monovalent. On peut donc calculer le rapport $\frac{e}{\mathrm{e}}$.

Du reste, les circonstances se compliquent beaucoup quand l'électron peut effectuer plus d'une vibration propre.

5) Si l'on représente par β le rapport de la vitesse de l'électron à celle de la lumière dans l'éther, ces formules sont

$$m_1 = \frac{e^2}{2R\beta^3}\left[\frac{2\beta}{1-\beta^2} - \log nat \frac{1+\beta}{1-\beta}\right],$$

$$m_2 = \frac{e^2}{4\, R\beta^3}\left[-2\beta + (1+\beta^2)\, log\, nat\, \frac{1+\beta}{1-\beta}\right],$$

ou bien, quand on développe suivant les puissances croissantes de β,

$$m_1 = \frac{e^2}{R}\left(\frac{2}{3} + \frac{4}{5}\beta^2 + \frac{6}{7}\beta^4 + \dots\dots\right)$$

$$m_2 = \frac{e^2}{2R}\left[\left(1+\frac{1}{3}\right) + \left(\frac{1}{3}+\frac{1}{5}\right)\beta^2 + \left(\frac{1}{5}+\frac{1}{7}\right)\beta^4 + \dots\right)$$

6) Les forces proportionnelles aux accélérations ne sont pas les seules actions que l'éther exerce sur un électron en mouvement. Il y a encore une autre force en jeu, pour les composantes de laquelle la théorie fournit les valeurs

$$\frac{2}{3}\frac{e^2}{c}\frac{d^3x}{dt^3},\quad \frac{2}{3}\frac{e^2}{c}\frac{d^3y}{dt^3},\quad \frac{2}{3}\frac{e^2}{c}\frac{d^3z}{dt^3}.$$

Dans ces expressions, qui sont vraies pour toute distribution de la charge, x, y, z signifient les coordonnées du centre, et c est de nouveau la vitesse de la lumière.

Si l'on applique ce résultat à un électron qui effectue, dans la direction de l'axe des x, des vibrations simples suivant l'équation

$$x = a \cos nt,$$

la nouvelle force a la direction de l'axe des x et la valeur

$$\frac{2}{3}\frac{e^2}{c}\frac{d^3x}{dt^3} = -\frac{2}{3}\frac{n^2 e^2}{c}\frac{dx}{dt}.$$

Elle est donc opposée au mouvement, de sorte qu'on peut la considérer comme une *résistance*, par suite de laquelle les vibrations seraient amorties, si elles n'étaient pas entretenues par une autre force. Cette résistance est intimement liée à la perte d'énergie qu'éprouve une particule qui émet des radiations.

Pour entretenir les vibrations, il faut une force égale à la résistance et opposée à elle :

$$\frac{2}{3}\frac{n^2 e^2}{c}\frac{dx}{dt}.$$

Pendant un élément de temps dt, cette force effectue le travail

$$\frac{2}{3}\frac{n^2 e^2}{c}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 dt = \frac{2}{3}\frac{n^4 e^2 a^2}{c} \sin^2 nt . dt,$$

d'où l'on déduit par intégration le travail pendant une période entière $\frac{2\pi}{n}$:

$$\frac{2\pi n^3 e^2 a^2}{3c}.$$

Cela correspond réellement à la valeur que l'on a trouvée pour la quantité d'énergie émise pendant une vibration complète.

7) Dans les théories électromagnétiques modernes, l'éther est supposé en repos; nous devons admettre qu'il n'est pas entraîné par le mouvement de la terre, de sorte qu'il doit exister, dans toutes nos expériences, un mouvement relatif de l'éther par rapport à nos appareils. Si nous faisons abstraction de la rotation de la terre, dont la vitesse est beaucoup plus faible, nous pouvons dire que la vitesse u de ce mouvement relatif est égale et de sens contraire à la vitesse de translation, dont la terre est, animée en vertu de son mouvement annuel autour du soleil. Elle atteint donc, en nombre rond, 30 000 m. par seconde, c. à d. la 10 000^e partie de la vitesse c de la lumière.

On peut se demander maintenant si ce mouvement de l'éther par rapport à nos appareils a une influence appréciable. Pour apprendre ce qui en est, de nombreuses recherches ont été entreprises depuis Fresnel; mais toutes les expériences que l'on a faites avec des corps en repos par rapport à la terre ont conduit à un résultat négatif. Non seulement les observations dans lesquelles aurait dû se faire sentir une influence d'ordre $\frac{u}{c}$ sur des phénomènes électriques ou optiques, mais même celles où l'ordre de grandeur de cette influence aurait dû être $\frac{u^2}{c^2}$, ont donné le même résultat que si l'éther était en repos par rapport à la terre, c. à d. se mouvait avec elle.

Il n'y a aucune difficulté à rendre compte de ce résultat négatif, aussi longtemps qu'on se borne à considérer des grandeurs d'ordre $\frac{u}{c}$; les difficultés ne se présentent que quand on tient compte des grandeurs d'ordre plus élevé. Or, en m'efforçant de développer la théorie, de

manière à rendre les phénomènes électriques et optiques complètement indépendants de la translation, quelle qu'en soit la vitesse, je me suis vu obligé d'introduire l'hypothèse des électrons déformables. Ainsi que M. Cohn l'a démontré, les équations que l'on obtient alors pour le champ électromagnétique s'accordent avec celles auxquelles il est arrivé lui-même d'une tout autre manière. Pourtant, au point de vue de la signification des équations, sa théorie et la mienne sont fort différentes.

Le changement de forme que subit, d'après mes formules, un électron primitivement sphérique, lorsqu'il se déplace avec une vitesse v, consiste en ceci, que les dimensions perpendiculaires à la translation ne sont pas modifiées, mais que celles parallèles à la translation sont réduites dans le rapport $1 : \sqrt{1-\beta^2}$, où β a la valeur $\frac{v}{c}$ (rem. 5). Je trouve pour les masses électromagnétiques longitudinale et transversale:

$$m_1 = \frac{2}{3}\frac{e^2}{R}(1-\beta^2)^{-3/2}, \quad m_2 = \frac{2}{3}\frac{e^2}{R}(1-\beta^2)^{-1/2}.$$

Je suppose ici, qu'à l'état de repos la charge e est distribuée uniformément sur toute la surface de l'électron sphérique. R signifie le rayon de la particule en repos.

Remarquons encore que, dans cette théorie, nous admettons que la vitesse d'un électron ne peut jamais dépasser celle de la lumière.

Si nous calculons, avec la valeur ainsi trouvée pour m_1, le travail nécessaire pour donner à l'électron la vitesse v, et que l'on compare ce travail avec l'énergie électromagnétique qui correspond à cette vitesse, on trouve que l'électron déformé contient une certaine quantité d'énergie interne en moins que dans l'état initial. La diminution est

$$\frac{1}{6}\frac{c^2 e^2}{R}\left\{1-(1-\beta^2)^{1/2}\right\}.$$

Cette dernière remarque a été faite par M. Abraham. Elle prouve combien l'hypothèse des électrons déformables a encore besoin d'être confirmée et solidement établie.

Dans le texte j'ai déjà fait la remarque (décembre 1905) que les dernières mesures de M. Kaufmann ne sont pas favorables à mon hypothèse. Cette tentative, pour déduire de la théorie des électrons l'indépendance complète des phénomènes d'une vitesse de translation, n'a donc pas eu de succès.

8) Cette hypothèse est nécessaire pour les raisons suivantes. Si la mobilité des électrons libres était sensiblement diminuée par les chocs mutuels de ces particules, cela aurait une influence sur la conductibilité calorifique, ainsi qu'on peut s'en assurer par l'exemple de la théorie cinétique des gaz, mais non sur la conductibilité électrique. Cette dernière consiste en effet en un mouvement commun de tous les électrons, sous l'influence d'une force qui s'exerce sur tous; et dans un pareil mouvement il ne saurait résulter une résistance des chocs mutuels. Or, une influence qui se ferait sentir dans l'un des deux phénomènes, mais non dans l'autre, troublerait le rapport constant entre les deux conductibilités, et c'est précisément la constance de ce rapport que nous voulons expliquer.

9) Pour la force électromotrice qui agit dans un circuit thermoélectrique, dont les soudures sont maintenues aux temperatures T' et T'', je trouve l'expression

$$F = \frac{2\alpha}{3e} \int_{T'}^{T''} log\ nat\ \frac{N_2}{N_1}\, dT,$$

où N_1 et N_2 se rapportent aux deux métaux. Si cette expression est positive, le courant thermoélectrique a lieu, au point de contact où la température est T', du premier métal vers le second.

Pour un petit intervalle de température, on a approximativement

$$F = \frac{2\alpha}{3e}(T'' - T')\, log\ nat\ \frac{N_2}{N_1},$$

et par conséquent

$$Fe = \frac{2}{3}(\alpha T'' - \alpha T')\, log\ nat\ \frac{N_2}{N_1};$$

cette formule exprime la règle citée dans le texte, puisque Fe est le travail effectué par la force électromotrice, dans le cas ou *un seul* électron parcourt tout le circuit.

Si l'on suppose que les électrons libres ont une charge négative, la situation extrême du bismuth à l'un des bouts de la série thermoélectrique résulterait de ce que dans ce métal le nombre des électrons libres est plus petit que dans tout autre. De la valeur observée pour F, mise en rapport avec la valeur trouvée pour $\frac{\alpha}{e}$, on déduit que pour

l'antimoine ce nombre serait à peu près 4 fois plus grand que pour le bismuth.

10) L'hypothèse consiste en ceci, qu'à une température déterminée le produit des nombres des électrons libres positifs et des électrons libres négatifs, par unité de volume, est le même pour tous les métaux.

11) Je ne m'occuperai pas ici de savoir jusqu'à quel point les résultats sont modifiés, quand on emploie la formule que j'ai trouvée moi-même pour la conductibilité; les calculs pourraient d'ailleurs être effectués avec plus de précision à d'autres points de vue encore. Mais cela n'aurait aucune influence sur l'*ordre de grandeur* de l'absorption et de l'émission.

12) Il importe de connaître la valeur de R, pour discuter la question de savoir quelles sont les plus grandes différences de marche pour lesquelles il serait encore possible d'observer une interférence des rayons lumineux. On voit facilement que l'amortissement des vibrations du point lumineux met un terme à la visibilité des franges d'interférence, et on peut prouver que, quand la source lumineuse est un électron vibrant, le degré de l'amortissement dépend de sa dimension.

En effet, soient n la fréquence des vibrations, ϑ la durée d'une vibration, λ la longueur d'onde, N la différence de phase, exprimée en longueurs d'onde, avec laquelle deux rayons interfèrent, enfin ε la base des logarithmes naturels. Il est clair que les franges d'interférence doivent devenir diffuses, dès que les deux vibrations concourantes ont des intensités très différentes, et tel doit être le cas quand, dans le temps qui s'est écoulé entre les instants auxquels elles ont été émises par le point lumineux, l'amplitude de ce dernier a notablement diminué. Nous déterminerons la limite cherchée en cherchant la valeur de N, pour laquelle l'amplitude a diminué, dans le temps $N\vartheta$, dans le rapport de 1 à $\frac{1}{\varepsilon^2}$; il va sans dire que c'est là une détermination un peu arbitraire.

L'équation du mouvement de l'électron vibrant est (voir rem. 4 et 6)

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx + \frac{2}{3}\frac{e^2}{c}\frac{d^3x}{dt^3}.$$

Si nous considérons le dernier terme comme très petit par rapport aux deux autres, nous pouvons satisfaire à l'équation par la valeur

$$x = a\varepsilon^{-\frac{e^2 n^2}{3 cm} t} \cos (nt + b),$$

où a et b sont des constantes et $n = \sqrt{\frac{k}{m}}$. La condition nommée tantôt, qui nous servira à la détermination du nombre des longueurs d'onde, conduit maintenant à l'équation

$$\frac{e^2 n^2}{3 cm} \cdot N \vartheta = 2;$$

si l'on pose $m = \frac{2}{3} \frac{e^2}{R}$ et que l'on songe que $n = \frac{2 \pi}{\vartheta}$ et $c \vartheta = \lambda$, il résulte de la

$$N = \frac{\lambda}{\pi^2 R},$$

ce qui prend une valeur d'environ 40 millions, quand on substitue pour λ la longueur d'onde de la lumière jaune.

MM. Lummer et Gehrcke ont encore observé une interférence pour une différence de phase de plus de deux millions de longueurs d'onde.

Ajoutons qu'il y a d'autres raisons pour lesquelles les franges doivent disparaître plus tôt. Une d'entr'elles, sur laquelle M. Michelson a attiré l'attention, provient de ce que les molécules d'un gaz lumineux vont et viennent dans toutes les directions; en vertu du principe de Doppler, elles émettent donc des rayons qui n'ont pas tous exactement la même fréquence. La lumière sera d'autant moins homogène, et l'interférence deviendra d'autant plus rapidement insensible par une augmentation de la différence de marche, que la vitesse du mouvement des molécules gazeuses sera plus grande. Or, un effet égal à celui qui est dû à l'amortissement des vibrations pourrait déjà être produit par une vitesse moléculaire beaucoup plus petite que celle qui existe réellement dans les gaz lumineux.

CRISTAUX MIXTES DANS DES SYSTÈMES TERNAIRES

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Introduction.

Il y a quelques années [1]), M. H. W. Bakhuis Roozeboom a exposé une théorie, permettant de se faire une idée générale des états d'équilibre, qui s'établissent entre des cristaux mixtes et leur fonte, ainsi que de leurs transformations. M. J. J. van Laar [2]) a fait dernièrement une étude thermodynamique plus détaillée de ce problème.

C'est en 1891 déjà que M. Bakhuis Roozeboom [3]) publia son travail fondamental sur les équilibres entre cristaux binaires et leurs solutions aqueuses; il fut suivi plus tard par ceux de MM. H. H. R. Hollmann [4]), G. Bruni [5]), G. Bruni et W. Meyerhoffer [6]), et d'autres encore. Mais on n'a pas encore donné jusqu'ici une théorie générale des équilibres entre des cristaux binaires ou ternaires et des fontes ternaires.

Dans un de mes travaux antérieurs sur la tension de vapeur de mélanges ternaires, j'ai dit que l'on pourrait déduire les phénomènes d'équilibre entre des cristaux mixtes et leurs fontes ternaires, d'une manière analogue à celle dont j'ai étudié alors les autres équilibres.

Je me propose maintenant de faire l'étude de ces équilibres, et on y reconnaîtra souvent l'analogie la plus parfaite entre les systèmes liquide-

[1]) Ces *Archives*, (2), 3, 414, 1900.
[2]) *Archives Teyler*, (2), 8, 1904.
[3]) Ces *Archives*, 24, 137, 1892.
[4]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 40, 562, 1902.
[5]) *Rendic. d. R. Accad. dei Lincei*, (5), 9, II, 234.
[6]) *Ibidem*, (5), 11, II, 185.

cristaux mixtes et les systèmes liquide-vapeur, parfois avec deux couches liquides, que j'ai examinés antérieurement [1]).

Bien que je parle dans la suite surtout de cristaux mixtes, toutes les déductions s'appliquent tout aussi bien aux solutions solides amorphes qu'aux cristallines, et en général à toutes les substances, dont la composition change avec celle de la solution avec laquelle elles sont en équilibre.

Supposons que nous ayons construit la surface ζ, au-dessus du triangle dans lequel nous représentons les phases solides et liquides. Cette surface ζ peut se composer de diverses nappes. On a d'abord la surface qui fait connaître les valeurs de la fonction ζ pour les liquides; nous la nommerons la surface des liquides ou le manteau liquide.

Quand il se présente des cristaux mixtes ternaires, on a évidemment un second manteau, qui donne les valeurs de la fonction ζ pour les cristaux mixtes, et que nous nommerons la surface des cristaux mixtes ou le manteau des cristaux mixtes.

Dans toutes les considérations suivantes je supposerai que la pression reste constante.

J'appellerai A, B et C les trois composantes. Si l'on voulait baser une subdivision sur les systèmes binaires, on pourrait distinguer quatre types principaux.

Type principal I. Deux des composantes, p. ex. A et B, forment des cristaux mixtes; A et C ou B et C n'en forment pas.

Type principal II. Il existe des cristaux mixtes dans deux des systèmes binaires, p. ex. dans A—B et A—C, mais non dans B—C.

Type principal III. Il y a des cristaux mixtes dans chacun des trois systèmes binaires.

Type principal IV. Il n'y a pas de cristaux mixtes dans les systèmes binaires.

Dans le cas du type principal I, la surface ζ des cristaux mixtes se réduit à une courbe, entièrement située dans le plan limite AB. Quand il existe des cristaux mixtes en toutes proportions, cette courbe ζ est convexe vers le bas en tous ses points; quand il existe une lacune dans

[1]) Ces *Archives*, (2), 1, 411, 1898; (2), 2, 21, 1898; (2), 2, 144, 1899; (2), 4, 346, 1901; (2), 7, 99, 1902.

la série des cristaux mixtes, la courbe ζ est concave sur une certaine étendue.

Pour ce qui regarde la forme du manteau liquide, il est convexe vers le bas en tous ses points, aussi longtemps que tous les liquides restent homogènes; quand il se présente une séparation en deux ou trois couches, il y existe un pli, ainsi que je l'ai déjà montré dans mes travaux antérieurs.

Soient η_m l'entropie d'un cristal mixte et η_l celle du liquide auquel ce cristal mixte peut donner naissance. Si ζ_m et ζ_l représentent les valeurs de la fonction ζ pour les deux phases, on a

$$\frac{\partial \zeta_m}{\partial T} = -\eta_m \quad \text{et} \quad \frac{\partial \zeta_l}{\partial T} = -\eta_l.$$

On voit par là que le manteau liquide s'abaisse quand la température s'élève, et il en est de même du manteau ou de la courbe des cristaux mixtes. Si nous admettons que la fusion isothermique réversible est accompagnée d'une absorption de chaleur, $\eta_l > \eta_m$, ce qui fait que, par élévation de la température, chaque point du manteau liquide s'abaisse plus rapidement que le point correspondant du manteau des cristaux mixtes.

Il faut ainsi qu'en élevant la température on atteigne une température où le manteau liquide est situé tout entier au-dessous de l'autre; tout est liquéfié alors; et inversement, en abaissant la température on devra atteindre un point où le manteau des cristaux mixtes est tout entier au-dessous de l'autre, et alors tous les mélanges sont solidifiés.

Il est évident qu'entre ces deux cas extrêmes il y a des positions intermédiaires, où les deux manteaux, ou bien le manteau et la courbe, s'entrecoupent. De tous les mélanges imaginables, une partie sera alors liquide et une autre solide. Dans la suite, nous considérerons de plus près ces équilibres et les phénomènes de solidification qui en résultent. Considérons d'abord le type principal I, c. à d. le cas où il n'y a de cristaux mixtes que dans un seul des trois systèmes binaires. Si nous faisons attention à la nature des cristaux mixtes, il peut encore se présenter divers cas, et nous admettrons à ce propos la même classification que celle que M. Bakhuis Roozeboom a établie dans son travail [1]) sur

[1]) Ces *Archives*, (2), 3 414, 1900.

les points de solidification des cristaux mixtes de deux substances. Nous subdiviserons donc comme suit:

Type principal I. Il ne se forme de cristaux mixtes que dans un seul des trois systèmes binaires possibles. Suivant la nature des cristaux mixtes ainsi formés, on peut distinguer les six types suivants:

Cristaux mixtes isomorphes.

Les fontes se solidifient en formant une série continue de cristaux mixtes de même espèce.

Type 1. Les points de solidification de tous les mélanges sont compris entre ceux des deux composantes.

Type 2. La courbe de solidification continue présente un maximum.

Type 3. La courbe de solidification continue présente un minimum.

Les fontes se solidifient en une série discontinue de cristaux mixtes de même espèce.

Type 4. La courbe de solidification présente un point de transformation.

Type 5. La courbe de solidification présente un point eutectique.

Cristaux mixtes isodimorphes.

Type 6. Les fontes se solidifient en deux espèces de cristaux.

Type principal I.

A. Les isothermes.

Types 1, 2 et 3. Nous admettons donc que deux seulement des composantes, savoir A et B, forment des cristaux mixtes, de sorte qu'il ne se présente qu'une seule série ininterrompue de cristaux mixtes binaires, ne contenant que A et B. Dans ce cas, le manteau des cristaux mixtes se réduit à une courbe, située dans le plan limite AB. Dans la suite, j'indiquerai cette courbe par $\zeta\ (A, B)$. Ainsi que nous le verrons plus tard, la troisième composante C se présente encore comme phase solide dans ces équilibres; le point qui fait connaître la valeur de la fonction ζ pour cette composante solide, je le représenterai par $\zeta\ (C)$.

Le plan limite AB contient deux courbes que nous avons à considérer.

La première est la courbe $\zeta\,(AB)$ des cristaux mixtes, dont nous avons déjà parlé; l'autre est la courbe suivant laquelle le manteau liquide touche le plan limite; je l'appellerai la courbe limite AB.

A partir du point $\zeta\,(C)$ on peut, en général, décrire deux cônes dont le sommet est situé au point $\zeta\,(C)$. L'un des deux s'obtient en menant du point $\zeta\,(C)$ un cône tangent au manteau liquide; je l'appellerai $C\,(C\;L)$; l'autre a pour directrice la courbe $\zeta\,(AB)$ des cristaux mixtes; je l'appellerai $C\,(C.AB)$.

Bien souvent nous aurons à nous occuper d'une troisième surface réglée, qui est engendrée de la façon suivante. Par un point quelconque de la courbe $\zeta\,(AB)$ nous menons une tangente à cette courbe, et par cette tangente un plan qui touche le manteau liquide; nous faisons rouler maintenant ce plan de manière à lui laisser toucher d'une part le manteau liquide, et couper d'autre part le plan

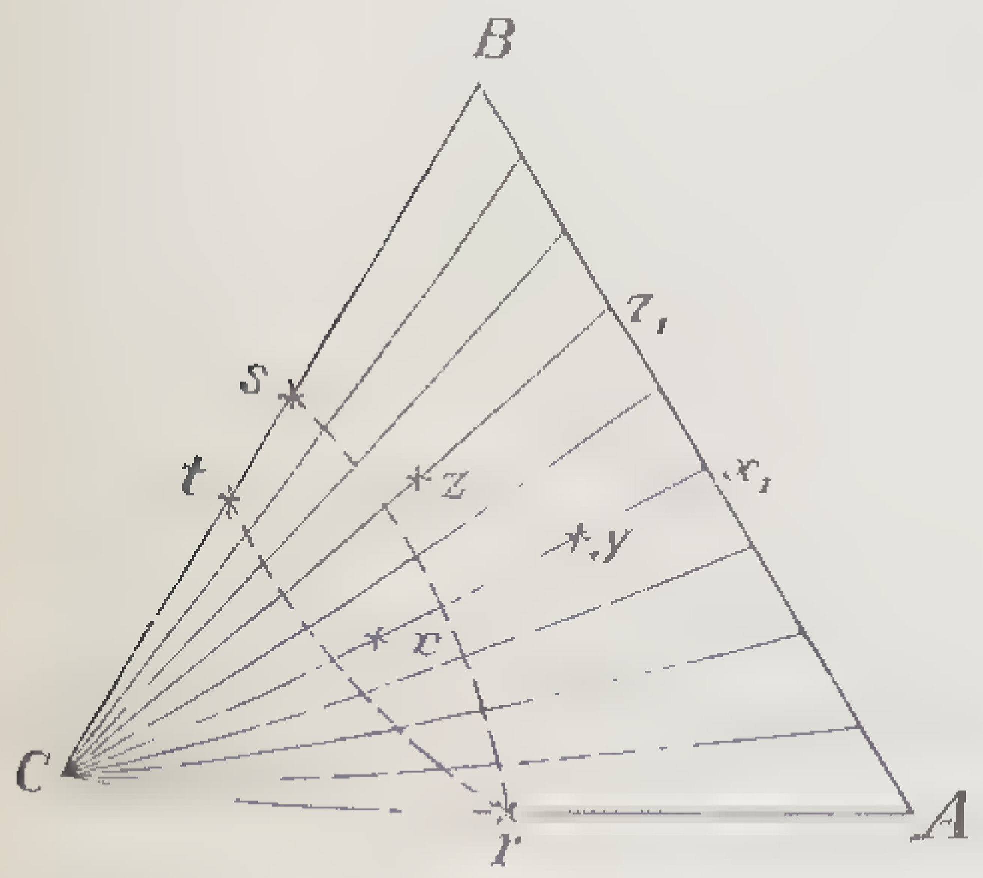


Fig. 1.

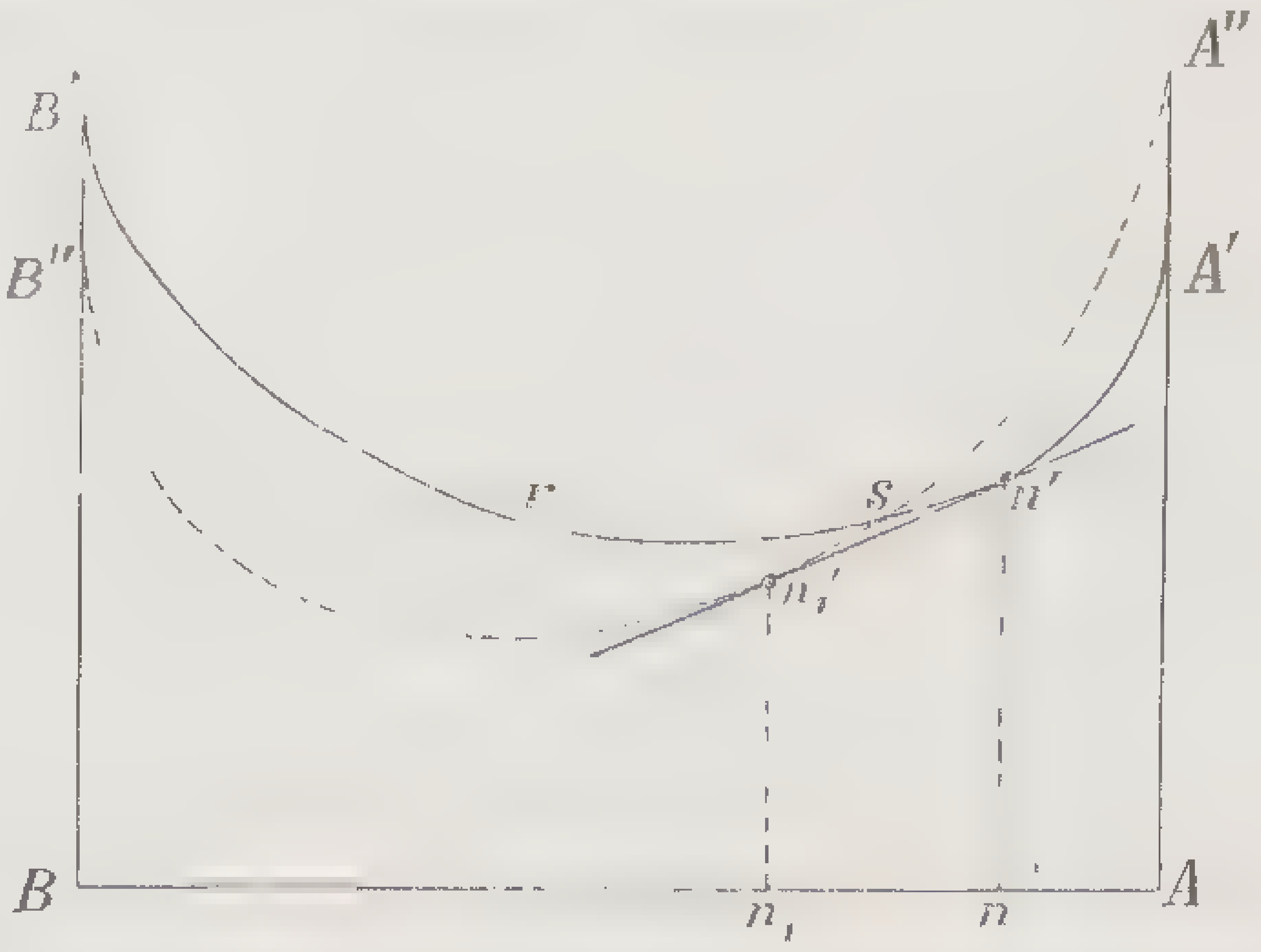


Fig. 2.

AB suivant une tangente à la courbe $\zeta\,(AB)$; nous obtenons comme enveloppe de tous ces plans une surface réglée, que j'appellerai dans la suite $R\,(L.AB)$.

Admettons que le cône $C.AB$ soit situé tout entier au-dessus du manteau liquide; cette circonstance se réalise toujours quand la température est suffisamment basse. Alors ce cône est aussi plus bas que le cône $C.L$ et que la surface réglée $L.AB$; ce qui fait que les états d'équilibre les plus stables, à la température considérée, sont précisément ceux qui sont donnés par le cône $C.AB$.

La fig. 1 donne une projection de ce cône, notamment les projections de quelques génératrices partant toutes de C. On reconnaît aisément que chaque point du triangle représente un mélange de deux substances

solides; l'une d'elles est toujours la composante solide C, l'autre un mélange binaire (AB). A la température à laquelle se rapporte la fig. 1, une fonte de composition x se solidifiera donc en un conglomérat de C solide et de cristaux mixtes de composition x_1. Tel est aussi le cas pour une fonte y, et en général pour toutes les fontes, dont les compositions sont fournies par des points de la droite Cx_1. Quand la fonte est située plus près du côté BC du triangle, les cristaux mixtes contiennent une plus forte proportion de la composante B; ainsi p. ex. la fonte z donnera des cristaux mixtes z_1. Dans le cas limite où la fonte est représentée par un point pris sur l'un des côtés, les cristaux mixtes sont remplacés par une des composantes A ou B; c'est ainsi que la fonte s se solidifie en un conglomérat de C et B, tandis qu'une fonte sur AC fournit un conglomérat des deux substances A et C. Quand la fonte est située sur le côté AB du triangle, il se forme par solidification uniquement des cristaux mixtes de même composition; ainsi la fonte x_1 donne des cristaux mixtes x_1 etc.

Imaginons que nous ayons mené par AB (fig. 1) le plan limite. Le manteau liquide touche ce plan limite suivant une courbe: la courbe limite. La fig. 2 représente ce plan limite, et $A'B'$ est la courbe limite. Ce plan contient encore la courbe $\zeta\,(AB)$, c. à d. la courbe des cristaux mixtes, qui est représentée en pointillé $(A''B'')$ dans la fig. 2. Dans le cas que nous considérons en ce moment, on doit évidemment se figurer que la courbe $A''B''$ soit toute entière au-dessous de la courbe $A'B'$; et le cône $C.AB$ aussi est tout entier au-dessous du manteau liquide.

Elevons maintenant la température; le cône $C.AB$ et le manteau liquide s'abaissent tous deux; mais, comme le manteau liquide se meut plus rapidement que le cône $C.AB$, ils se toucheront à une certaine température. Le point de contact peut tomber dans un des plans limites AC ou BC ou sur la partie intérieure des surfaces.

Supposons d'abord que le point de contact soit situé dans un des plans limites, p. ex. AC. Puisque le cône $C.AB$ est situé tout entier au-dessous du manteau liquide, sauf au point de contact même, il faut aussi que dans la fig. 2 la courbe $A''B''$ soit située toute entière au-dessous de la courbe $A'B'$.

Nommons r' le point de contact et soit r (fig. 1) la projection de ce point. Introduisons maintenant le cône $C.L$; ce cône touche le manteau liquide suivant la courbe $r's'$, dont la projection est représentée par la courbe pointillée rs de la fig. 1; comme ce cône est encore situé

au-dessus du cône $C.AB$, nous pouvons encore en faire abstraction. Si l'on suppose que dans la fig. 2 la courbe $A''B''$ soit encore tout entière au-dessous de la courbe $A'B'$ et que l'on ait construit la surface réglée $L.AB$, on trouve que cette dernière touche le manteau liquide suivant une courbe, qui part de r' et aboutit quelque part en un point t' du plan limite BC; la projection de cette courbe est donnée par rt. Ainsi, le cône $C.L$ et la surface réglée $L.AB$ sont situés tout entiers au-dessus du cône $C.AB$, à l'exception du point r' où les trois surfaces sont tangentes deux à deux et au manteau liquide.

Il ne peut exister à cette température qu'un seul liquide, savoir la fonte binaire r, qui soit en équilibre aussi bien avec le solide A qu'avec le solide C. Ce point r représente donc la fonte eutectique ou la solution cryohydratique du système binaire AC. Elevons quelque peu la température; alors le cône $C.AB$ et le manteau liquide s'entrecoupent, et une petite partie du cône vient au-dessus du manteau. Prenons une génératrice de ce cône, qui soit située au-dessous du manteau liquide, et faisons passer par cette droite un plan tangent au cône. Si nous faisons rouler ce plan, tout en le laissant tangent au cône, il arrivera un moment où il touche également le manteau liquide en un point. Dans la fig. 3 Cml est la projection de ce plan; l est notamment la projection du point de contact l' de ce plan avec le manteau liquide, et m la projection du point m', où ce plan touche la courbe $\zeta\,(AB)$. Aussi longtemps que nous ne nous occupons que des états d'équilibre stable, nous n'avons à considérer, des diverses surfaces, que ces parties-là qui ont la situation la plus basse.

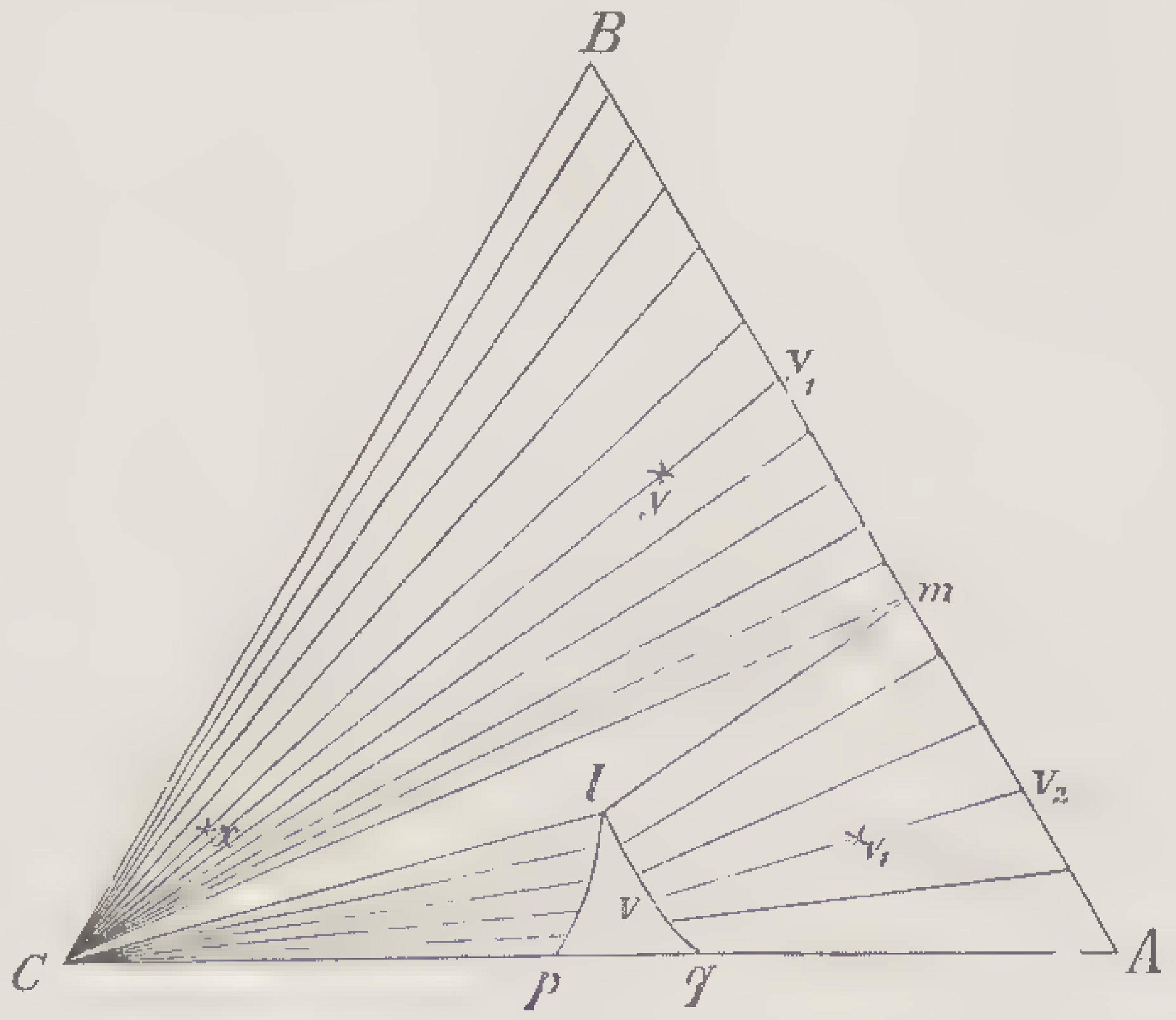


Fig. 3.

On trouve dans la fig. 3 les projections de ces parties; CBm est le cône $C.AB$; Clp le cône $C.L$, $Amlq$ la surface réglée $L.AB$ et plq le manteau liquide. Considérons maintenant d'un peu plus près les divers champs dans lesquels est divisé le triangle de la fig. 3. Le secteur Clp contient tous les états d'équilibre entre le solide C et une fonte; les

compositions des solutions qui peuvent être en équilibre avec le solide C sont indiquées par des points de la courbe pl. La courbe ql fait connaître les liquides qui peuvent être en équilibre avec des cristaux mixtes; on voit que la composition des cristaux mixtes change avec celle du liquide. C'est ainsi que le liquide binaire q est en équilibre avec la substance pure A; le complexe v_1 se sépare en liquide v et cristal mixte v_2, et les cristaux mixtes m peuvent être en équilibre avec le liquide l. J'ai dessiné dans la figure quelques génératrices ou lignes de conjugaison de la surface réglée $L.AB$; dans le voisinage d'un des côtés du triangle, elles sont évidemment parallèles à ce côté. Le triangle Cml donne les équilibres entre le solide C, les cristaux mixtes m et le liquide l, tandis que l'on trouve dans le champ CmB des conglomérats de solide C et de cristaux mixtes.

A la température considérée, la série toute entière des cristaux mixtes entre A et B est réalisable; une partie, de A à m, ne saurait être en équilibre avec le solide C, mais bien avec des liquides; le reste, de B à m, n'est en équilibre avec aucun liquide, mais seulement avec le solide C. Il n'y a que les cristaux mixtes de composition m qui puissent coexister à la fois avec un liquide et avec le solide C. En tout, nous avons donc les états d'équilibre suivants:

Dans le triangle CBm: des conglomérats du solide C et de cristaux mixtes;

dans le triangle Cml: solide C et cristaux mixtes avec liquide;

dans le champ Clp: solide C et liquide;

dans le champ $Amlq$: cristaux mixtes et liquide;

dans le champ lpq: liquides non-saturés.

Partons du complexe y, formé par un conglomérat de solide C et de cristaux mixtes, et ajoutons-y la composante A; nous supposons évidemment que la température reste constante. Le complexe se déplace alors suivant la droite yA, de y vers A; il passe donc successivement par les trois champs CBm, Cml et $Amlq$. Les cristaux mixtes se transforment donc continuellement et contiennent de plus en plus de la composante A. Au commencement, notamment aussi longtemps qu'ils n'ont pas encore atteint la composition m, ils coexistent encore avec le solide C; mais ensuite il se produit une fusion et il se forme le liquide l; le solide C disparaît par là et on finit par obtenir des cristaux mixtes en équilibre avec un liquide.

Les phénomènes sont tout autres quand on ajoute la composante A

au complexe x. La droite xA coupe successivement les champs BCm, Cml, Clp, plq et $Amlq$. L'addition de la composante A a alors pour conséquence, que d'abord les cristaux mixtes disparaissent et qu'il se forme une solution, savoir l; puis la phase solide C disparaît à son tour et une solution non-saturée prend naissance; enfin il se reforme des cristaux mixtes. Il se présente donc ici cette circonstance particulière, que l'addition de A provoque d'abord la disparition, puis la réapparition de cristaux mixtes.

La température à laquelle se rapporte la fig. 3 est plus élevée que la température eutectique des composantes A et C; elle est toutefois plus basse que celle des composantes B et C et que les points de fusion des substances pures. Quand on élève la température, il peut se présenter divers cas. Il peut notamment se montrer un nouveau point de contact dans le plan limite BC, de sorte qu'il se forme du côté de BC un nouveau triangle de trois phases; mais il se peut aussi que cela n'arrive pas. Dans le plan limite AB aussi peuvent se présenter diverses circonstances. Ce plan limite, représenté fig. 2, contient notamment la courbe limite $A'B'$ et la courbe $\zeta\,(AB)$, représentée par $A''B''$. A la température à laquelle se rapporte la fig. 3, $A''B''$ est encore tout entier au-dessous de $A'B'$. Si la température s'élève, ces deux courbes s'entrecouperont d'abord, et finalement $A''B''$ sera tout entier au-dessus de $A'B'$. Le passage peut s'effectuer de trois façons tout à fait différentes qui nous donnent, pour le sytème binaire AB, les types 1, 2 et 3. Parmi les nombreux cas, fournis par la combinaison des précédents, nous en considérerons quelques-uns de plus près. Elevons notamment la température; le triangle Cml se rapproche de plus en plus du côté CB; nous admettrons d'ailleurs que la courbe $A''B''$ de la fig. 2 reste toujours au-dessous de la courbe $A'B'$. A la température eutectique du système binaire BC, le triangle Cml coïncide avec le côté BC, savoir le point m avec B et le point l avec le liquide eutectique du système BC, de sorte que les deux courbes pl et ql de la fig. 3 se rencontrent en un point du côté BC. Alors le triangle n'est plus partagé en cinq, mais en trois champs, savoir Cpl, plq et $qABl$. Des conglomérats de cristaux mixtes et de la composante solide A ne sont plus réalisables; en outre, il n'y a plus de cristaux mixtes pouvant être en équilibre avec un liquide et avec le solide C.

Si nous élevons davantage la température, nous obtenons la fig. 4; $ABlq$ est la projection de la surface réglée $L\,.\,AB$; Ckn celle du cône CL.

Ici aussi nous avons donc à distinguer trois champs, savoir *Ckp*, à l'intérieur duquel se trouvent les complexes de solide *C* avec des liquides; puis le champ *kpql*, qui contient des liquides homogènes, et *ABlq* où coexistent des liquides et des cristaux mixtes.

Prenons un complexe de solide *B* et de liquide *l*, représenté donc par un point entre *B* et *l*, p. ex. *z*. Ajoutons-y la composante *A*. Le complexe se déplace alors suivant la droite *Az*, en allant vers *A*. Comme cette droite est toute entière à l'intérieur du champ *ABlq*, le liquide passe par tous les points de la courbe *lq* et la composante solide *B* devient des cristaux mixtes, dont la composition passe par tous les états intermédiaires entre *B* et *A*.

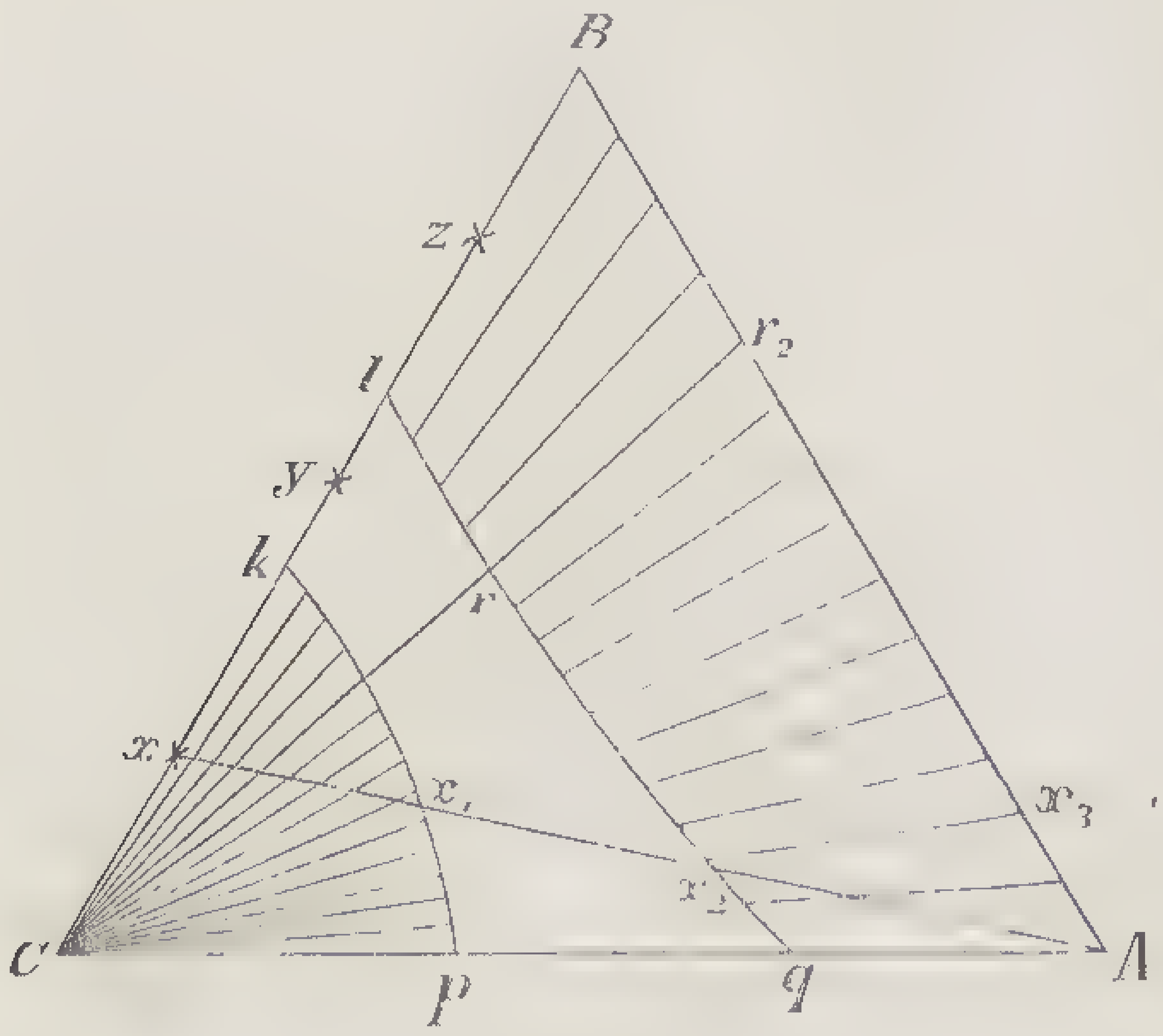


Fig. 4.

On pourrait partir aussi d'un liquide non-saturé, p. ex. *y*, et y ajouter du solide *A*. Alors le complexe varierait suivant la droite *yA*. On aurait alors au commencement une solution non-saturée, mais dans la suite se formeraient des cristaux mixtes.

Les circonstances deviennent plus compliquées quand nous partons de la solution *k*, qui est en équilibre avec la composante solide *C*. Soit *x* ce complexe, de sorte que l'addition de *A* lui fait parcourir la droite *xA*, qui coupe *kp* en x_1 et *lq* en x_2. Le point conjugué à x_2 est représenté par x_3. Ajoutons maintenant au complexe *x* la composante *A*. Le liquide *k* parcourt alors la courbe *kp* de *k* à x_1, puis la droite x_1x_2 et ensuite la courbe x_2q. Ce déplacement est accompagné d'un changement de la phase solide; la composante solide *C* disparaît tout d'abord pour faire place à une solution non-saturée, puis il se forme des cristaux mixtes de composition x_3, et ceux-ci se transforment continuellement en d'autres, dont la teneur en *A* va en augmentant.

Quand la température s'élève encore, la fig. 4 change de nouveau, et ce changement peut s'effectuer de plusieurs manières. Le cas le plus simple est celui où le secteur *Ckp* disparaît, de sorte qu'il ne reste plus que la courbe *lq*. Mais il se peut que d'abord la surface réglée *L.AB*

subisse une transformation, que je veux examiner d'un peu plus près. En déduisant la fig. 4, nous avons supposé que la courbe $A''B''$ de la fig. 2 était encore toute entière au-dessous de $A'B'$. Or, à une température suffisamment élevée, $A''B''$ viendra au-dessus de la courbe $A'B'$. Ce changement peut s'effectuer de plus d'une façon, que nous allons examiner de plus près. Admettons que l'élévation de la température fasse d'abord coïncider A'' avec A', et qu'il apparaisse ensuite un point d'intersection, indiqué fig. 2, qui se déplace vers l'axe BB' par élévation de la température. B' finira par coïncider avec B'' et alors la courbe $A''B''$ sera tout entière au-dessus de $A'B'$. Dans ces conditions, c'est A qui a le point de solidification le plus bas et B le point de solidification le plus élevé, tandis que les points de congélation de tous les mélanges binaires AB sont situés entre les points de solidification des deux composantes. Les cristaux mixtes AB appartiennent donc au type 1.

Dans la fig. 2 les deux courbes s'entrecoupent en s; il est possible de mener alors une tangente double, dont les points de contact sont n' et n_1''. Construisons maintenant la surface réglée $L.AB$. Prenons dans ce but un point de la portion $B''n_1''$ de la courbe $A''B''$ et menons par ce point une tangente à la courbe. On voit que cette tangente est située tout entière au-dessous de la courbe limite $A'B'$, donc aussi au-dessous du manteau liquide; on peut donc mener par cette droite un plan qui touche le manteau liquide. Prenons maintenant un point de la portion $n_1''A''$; si nous menons une tangente par ce point, elle coupe la courbe limite $A'B'$, donc aussi le manteau liquide. Cela fait que par cette tangente il est impossible de mener un plan tangent au manteau liquide. Prenons enfin le point n_1'' lui-même, par lequel passe la tangente double $n_1''n'$; dans ce cas limite c'est le plan limite AB même qui touche le manteau liquide et contient cette tangente.

De tout ce qui précède, il résulte que la projection de la surface réglée $L.AB$ doit donner une configuration, comme celle qui est représentée par $Blnn_1$ dans la fig. 5. La courbe ln donne les compositions des liquides et la droite Bn_1 les compositions des cristaux mixtes. La droite nn_1 est une génératrice ou une droite de conjugaison, de sorte que les cristaux mixtes n_1 peuvent être en équilibre avec le liquide n; dans le voisinage immédiat du côté AB, les lignes de conjugaison sont évidemment à peu près parallèles à ce côté, et celles voisines de BC sont sensiblement parallèles à BC. J'y reviendrai d'ailleurs.

On voit quelle différence il y a entre les deux figures 4 et 5. A la température à laquelle se rapporte la fig. 4, tous les cristaux mixtes entre A et B sont possibles et ils peuvent coexister avec des solutions; à la température pour laquelle a été dessinée la fig. 5, une partie seulement de la série entière des cristaux mixtes peut exister, savoir la partie Bn_1. Si l'on prend des mélanges indiqués par un point de la partie nn_1, à la température considérée ils se séparent tous en liquide n et en cristaux mixtes n_1, tandis que les mélanges de la portion nA restent tous liquides.

La fig. 4 s'applique à une température inférieure au point de solidification de la composante A, la fig. 5 à une température supérieure. A

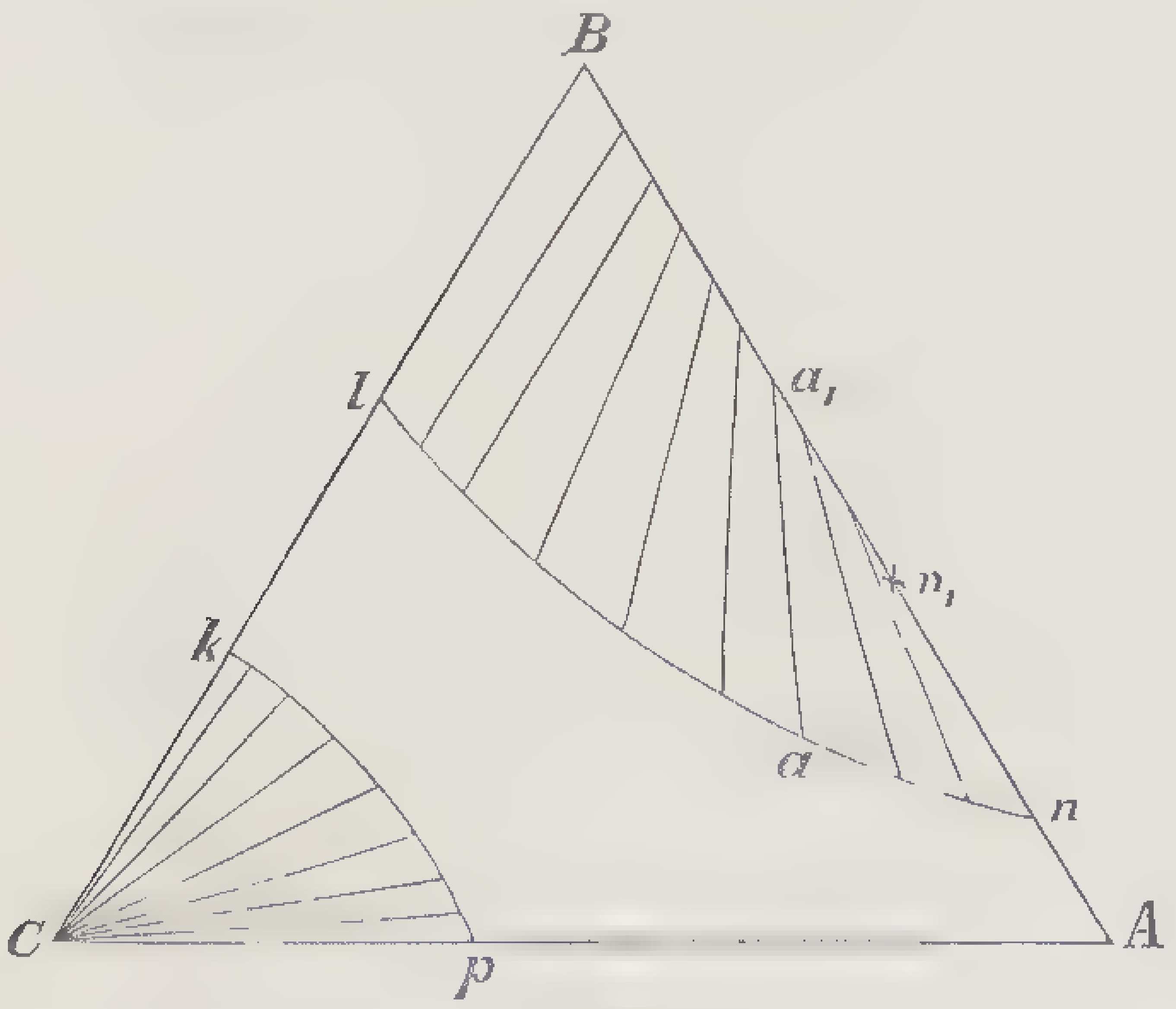


Fig. 5.

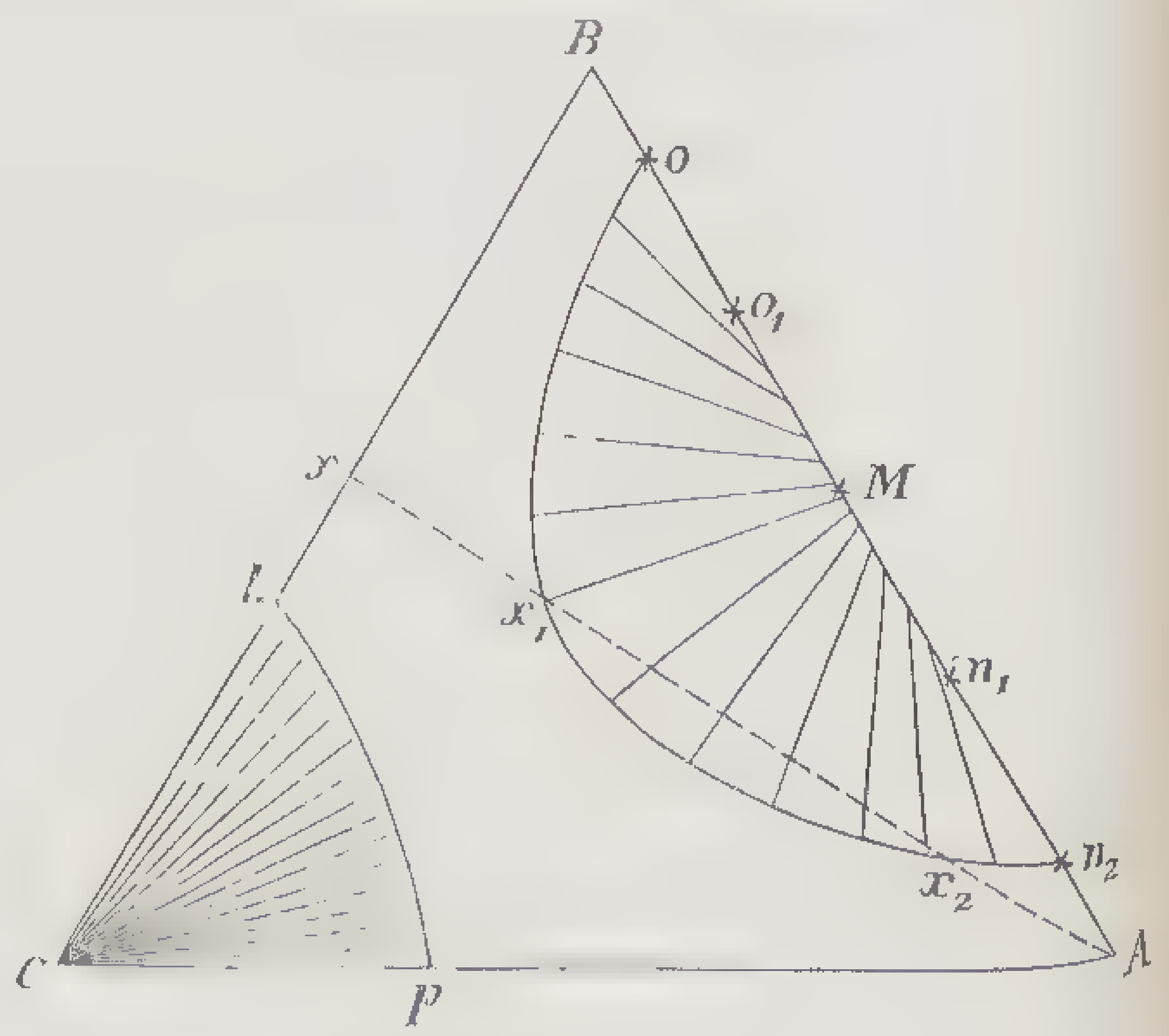


Fig. 6.

cette température de solidification même, la courbe lq de la fig. 4, ou ln de la fig. 5, passera par le point A, et la génératrice qA de la fig. 4, ou nn_1 de la fig. 5, se réduira à un point, savoir le point A.

Si l'on élève encore plus la température, les points nn_1 et l se déplacent vers B, et à la température de congélation de la composante B le champ Bn_1nl s'évanouit. Le champ Ckp aussi disparaîtra par élévation de température, et alors il ne restera plus que des mélanges liquides.

En déduisant les figg. 3 et 4, nous avons supposé que la courbe $A''B''$ de la fig. 2 était toute entière au-dessous de la courbe $A'B'$. Or, à la température à laquelle se rapporte la fig. 3, ces deux courbes peuvent déjà s'entrecouper. On obtient alors une figure que j'appellerai 3 a, mais que je n'ai pas dessinée. On peut se la représenter comme identique à 3, sauf que la courbe lq ne se termine pas en

un point q du côté CA, mais en un point n comme dans la fig. 5.

Nous avons considéré ainsi le cas où les cristaux mixtes binaires appartiennent au type 1; supposons maintenant que nous ayons affaire au type 2, c. à d. que la courbe continue des points de congélation des cristaux mixtes AB passe par un maximum. Considérons les deux courbes $A'B'$ et $A''B''$ de la fig. 2, et commençons de nouveau par supposer que $A''B''$ soit tout entière au-dessous de $A'B'$. Quand la température s'élève, A'' vient d'abord au-dessus de A', puis B'' au-dessus de B', ce qui fait qu'aux deux bords c'est la courbe $A'B'$, mais au milieu la courbe $A''B''$ qui est située le plus bas. On peut mener maintenant deux droites bitangentes et on reconnaîtra aisément, après les développements précédents, que la projection de la surface réglée $L.AB$ donnera une configuration comme $ox_1x_2nn_1o_1$ de la fig. 6, où ox_1x_2n est la courbe des liquides et o_1n_1 la ligne des cristaux mixtes. De toute la série de cristaux mixtes AB il ne peut exister, à cette température, que la seule partie o_1n_1; o_1 et n_1 peuvent être en équilibre avec des liquides binaires, les autres cristaux avec des liquides ternaires seulement. Dans la fig. 6 j'ai encore représenté la projection du cône $C.L$, notamment Ckp; le lecteur reconnaîtra aisément que c'est le point de solidification de la composante C qui détermine si ce cas se réalise, ou non.

Partons du liquide binaire non-saturé x, et ajoutons-y la composante A. La fig. 6 fait clairement voir qu'alors le liquide, non-saturé au commencement, laisse bientôt déposer des cristaux mixtes, dont la quantité va d'abord croissant, mais qui disparaissent ensuite pour faire place de nouveau à un liquide non-saturé. Le liquide parcourt d'abord la droite xx_1, puis la courbe x_1x_2 et ensuite de nouveau la droite x_2A.

A une température suffisamment élevée, la surface réglée disparaîtra en un point M du côté AB; ce point M fait connaître la composition des cristaux mixtes dont le point de fusion est maximum.

Supposons maintenant que les cristaux mixtes binaires AB appartiennent au type 3, c. à d. que la courbe continue des points de solidification passe par un minimum. Prenons d'abord une température suffisamment basse pour que tous les mélanges AB n'y existent qu'à l'état solide. Dans la fig. 2, $A''B''$ est alors au-dessous de $A'B'$. A mesure que la température s'élève, ces deux courbes se rapprochent l'une de l'autre et elles finissent par se toucher en un point. Soit r (fig. 2) ce

point de contact; en dehors de ce point, la courbe $A''B''$ est encore toute entière au-dessous de $A'B'$. Si l'on élève davantage la température, les deux courbes s'entrecoupent en deux points, qui les partagent en trois tronçons. Entre ces deux points, la courbe $A'B'$ est la plus basse; de part et d'autre c'est la courbe $A''B''$. Construisons de nouveau la surface réglée $L.AB$ et projetons-là sur le plan horizontal; nous obtenons ainsi une figure comme la figure 7. La surface réglée se compose de deux portions tout à fait séparées, savoir $Bboo_1$ et $Aann_1$, et de la série complète des cristaux mixtes AB les portions Bo_1 et An_1 peuvent seules être réalisées. Partons de la composante solide B en équilibre avec le liquide b et ajoutons à ce complexe la composante A. La composante B se transforme alors en cristaux mixtes; mais bientôt la phase solide disparaît pour reparaître sous forme de cristaux mixtes.

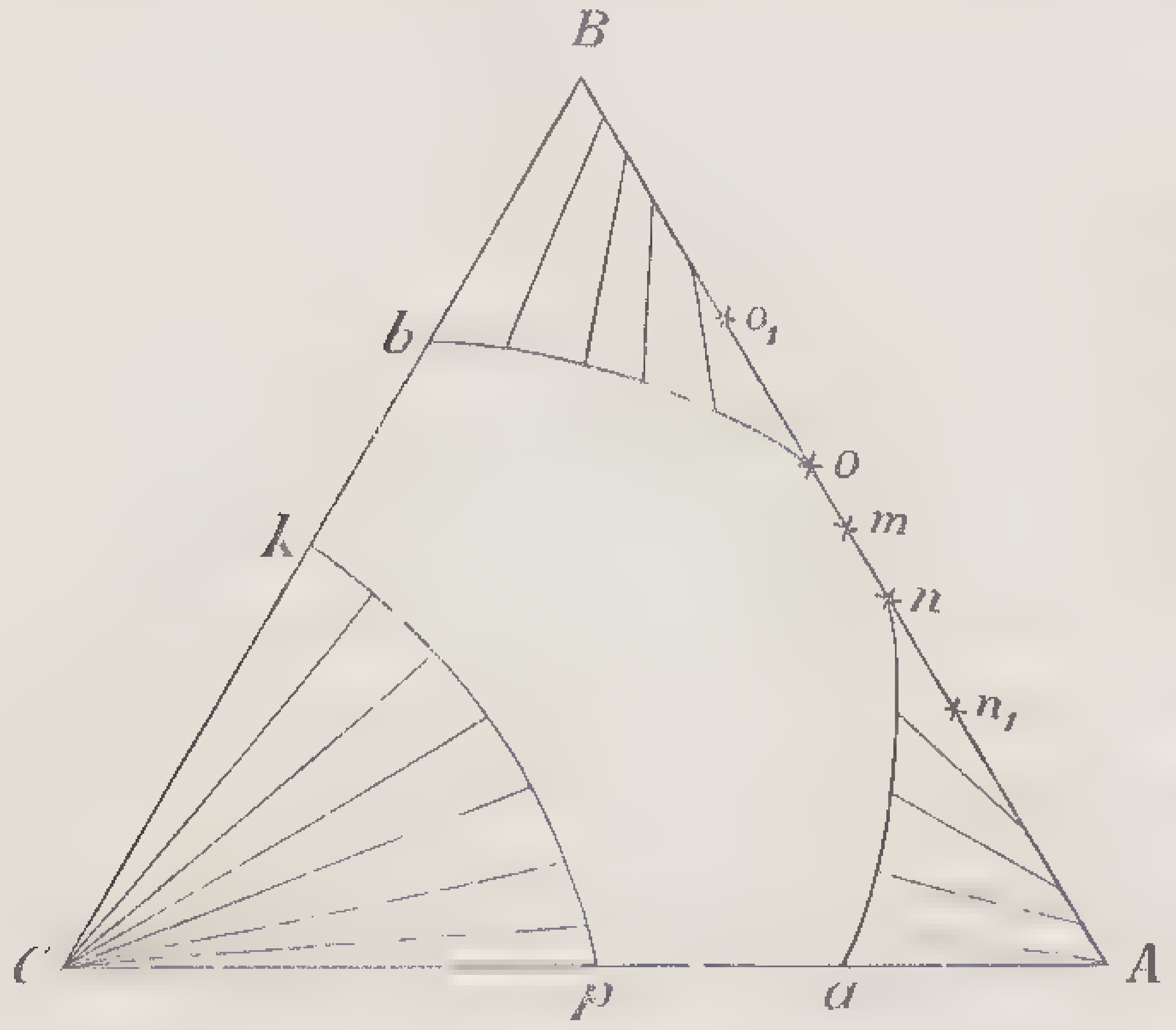


Fig. 7.

A mesure que la température s'abaisse, les points o et n se rapprochent l'un de l'autre, et ils coïncident, à la température minima des cristaux mixtes AB, en un certain point, p. ex. m; alors la courbe amb touche le côté AB en m. A des températures plus basses encore, on retrouve des isothermes comme dans la fig. 4.

Les trois champs de la fig. 7 disparaissent évidemment par élévation de température, et on reconnaît que c'est le point de fusion des composantes qui détermine l'ordre dans lequel ces champs disparaissent.

Ainsi que nous l'avons vu dans ce qui précède, les isothermes prennent une autre forme quand le mélange binaire AB appartient à un autre type; nous n'avons considéré jusqu'ici que les types 1, 2 et 3 et nous reviendrons plus tard sur les autres.

Considérons encore une fois le triangle des trois phases Cml de la fig. 3. Le point l qui représente la phase liquide, en équilibre avec la composante solide C et les cristaux mixtes m, se déplace par élévation de température du côté CA vers le côté CB, et forme une courbe qui

relie les deux points eutectiques de ces côtés. Cette courbe, on pourrait l'appeler la courbe de solidification ternaire. A propos de l'allure de cette courbe nous pouvons distinguer divers cas; je ne parlerai que des trois suivants:

Type a. La courbe de solidification ternaire ne présente ni maximum ni minimum de température.

Type b. La courbe ternaire présente un maximum de température.

Type c. Elle présente un minimum de température.

Les divers cas, que nous avons considérés dans ce qui précède, appartiennent tous au type *a*; nous considérerons maintenant quelques cas du type *b*. Figurons-nous que nous ayons mené, au-dessus du triangle, le cône *C.AB* et le manteau liquide. Nous partons d'une température suffisamment basse, pour que le cône *C.AB* soit tout entier au-dessous du manteau liquide. Par élévation de température ils se rapprochent l'un de l'autre, et nous supposerons que le premier contact ait lieu dans le plan limite *CA*; à des températures un peu plus élevées on obtient donc une projection comme fig. 3. Nous admettons en outre qu'une élévation poursuivie de la température entraîne un deuxième contact, dans le plan limite *CB*. Il est facile de se convaincre qu'à des températures un peu plus élevées on obtient une projection comme fig. 8. Le plan tout entier est partagé en 9 champs. Le champ *Cmu* contient des conglomérats de cristaux mixtes et du solide *C*; chacun des deux triangles *Cml* et *Cut* exprime l'équilibre entre un liquide, le solide *C* et des cristaux mixtes; chacun des secteurs *Crt* et *Cpl* donne des complexes d'un liquide et du solide *C*; chacun des deux champs *Bstu* et *Aqlm* fait connaître les états d'équilibre entre un liquide et des cristaux mixtes; enfin, les deux champs *rst* et *pql* contiennent des liquides non-saturés.

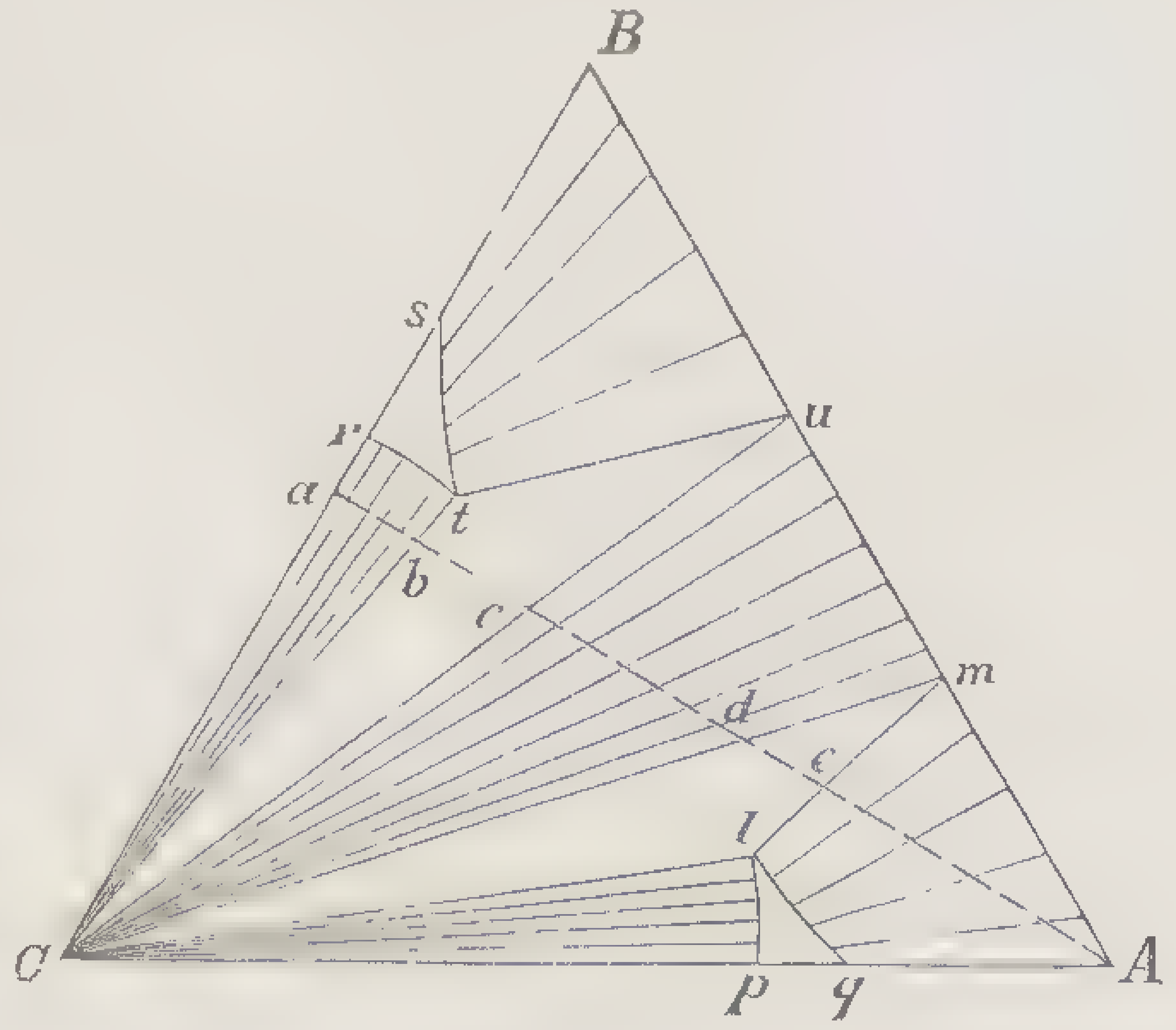


Fig. 8.

Prenons deux liquides non-saturés situés l'un dans le champ *rst*, l'autre dans le champ *pql*. Si nous les mélangeons, la composition du mélange résultant dépendra de la proportion dans laquelle ces deux

liquides ont été mélangés. Le nouveau liquide pourra donc tomber dans le domaine *Cum*. On voit que le mélange ainsi obtenu se solidifie en un conglomérat de solide *C* et de cristaux mixtes.

Prenons un complexe du liquide *r* et de la composante *C*. Soit *a* ce complexe; ajoutons-y *A*, de sorte qu'il suit la droite *aA*. Aussi longtemps qu'il reste dans le secteur *Crt*, *C* est la phase solide; mais, quand il pénètre dans le triangle *Ctu*, il se forme des cristaux mixtes de composition *u*, jusqu'à ce que le liquide *t* ait complètement disparu et que tout se soit transformé en solide *C* et cristaux mixtes *u*. Par une nouvelle additiou de *A*, le conglomérat de *C* et de cristaux mixtes ne change pas, jusqu'à ce que le complexe soit arrivé en *d*, et alors les cristaux mixtes passent évidemment en d'autres, dont la composition est *m*. Il s'opère à présent une fusion et le liquide a la composition *l*. Quand le complexe est arrivé en *e*, tout *C* a disparu et les cristaux mixtes *m* se transforment continuellement en d'autres dont la teneur en *A* va en augmentant. Il résulte de ce qui précède, que l'addition de *A* au complexe *a* produit d'abord une congélation complète, puis une fusion partielle.

Quant au liquide, sa composition change d'abord continûment de *r* à *t*, et ce dernier liquide disparaît complètement. Par la fusion qui s'opère plus tard il se forme un tout autre liquide, savoir *l*, qui parcourt ensuite la courbe *lq*. Tandis que le changement de composition du liquide de *r* à *t* et de *l* à *q* s'opère graduellement, on a de *t* à *l* un passage brusque. Quand le complexe *a* a une autre composition, les phénomènes peuvent être quelque peu différents; mais je n'examinerai pas ces autres circonstances.

Si l'on élève la température, les deux triangles se rapprochent l'un de l'autre, et finissent par coïncider en ne formant plus qu'une ligne droite; le point *u* coïncide alors avec *m* et *t* avec *l*. La branche *st* est alors dans le prolongement de *lq*, et *rt* dans le prolongement de *lp*. On reconnaît aisément qu'on peut aussi déduire cette isotherme de la fig. 4, quand on se figure que les courbes *kp* et *lq* se touchent. Par le point de contact, que je nommerai *X*, passe une génératrice *CX* du cône *C.L* et aussi une génératrice de la surface réglée *L.AB*; ces deux droites n'en forment qu'*une seule* et coïncident avec la génératrice, passant par *X*, du cône *C.AB*.

Il peut évidemment se présenter encore d'autres formes d'isothermes, que l'on peut déduire de la fig. 8. C'est ainsi que nous avons admis

que *lq* aboútit sur le côté *CA*; or, cette courbe peut évidemment aboutir sur *mA*. Et la courbe *st* peut évidemment se terminer en un point de *Bù*. Par élévation de température on pourra ainsi obtenir dans la fig. 8 des isothermes, dont on peut trouver la forme en supposant que, dans les figg. 4, 5 et 6, les deux courbes deviennent tangentes.

Considérons maintenant le type *c*, pour lequel la courbe de solidification ternaire présente un minimum de température. Supposons de nouveau que le cône *C.AB* soit d'abord entièrement au-dessous du manteau liquide *L*. Par élévation de température on fera qu'ils deviennent tangents l'un à l'autre, et nous admettrons que le contact ait lieu sur le manteau même, et non dans un des plans limites, comme tantôt. Soit *x* (fig. 1) la projection de ce point de contact, qui correspond évidemment à un minimum de température, puisque cette température est la plus basse où un liquide puisse exister. Elevons quelque peu la température; alors le cône et le manteau liquide s'entrecoupent, et l'on obtient des isothermes comme celles représentées fig. 9. Dans cette figure, tout comme dans la fig. 8, on trouve deux triangles de trois phases *Cut* et *Cml*. Mais on voit que leur situation n'est pas la même dans les deux figures; dans la fig. 8, leurs deux plus grands côtés sont notamment en regard, tandis que dans la fig. 9 ce sont les sommets qu'ils tournent l'un vers l'autre. Cela fait que la fig. 8 se rapporte au cas où la courbe de solidification ternaire présente un maximum de température, et la fig. 9 au cas où elle présente un minimum. Il y a d'ailleurs d'autres différences encore. La fig. 8 fait voir deux champs où existent des liquides non-saturés; la fig. 9 n'en contient qu'un seul. Dans la fig. 8 il y a deux courbes, savoir *rt* et *pl*, où un liquide peut être en équilibre avec le solide *C*; dans la fig. 9 il n'y en a qu'une, savoir *tgl*. Dans la fig. 8 il y a aussi deux courbes *st* et *lq*, donnant les liquides qui peuvent être en équilibre avec des cristaux mixtes; la fig. 9 n'en contient qu'une, savoir *thl*. Par contre, il n'y

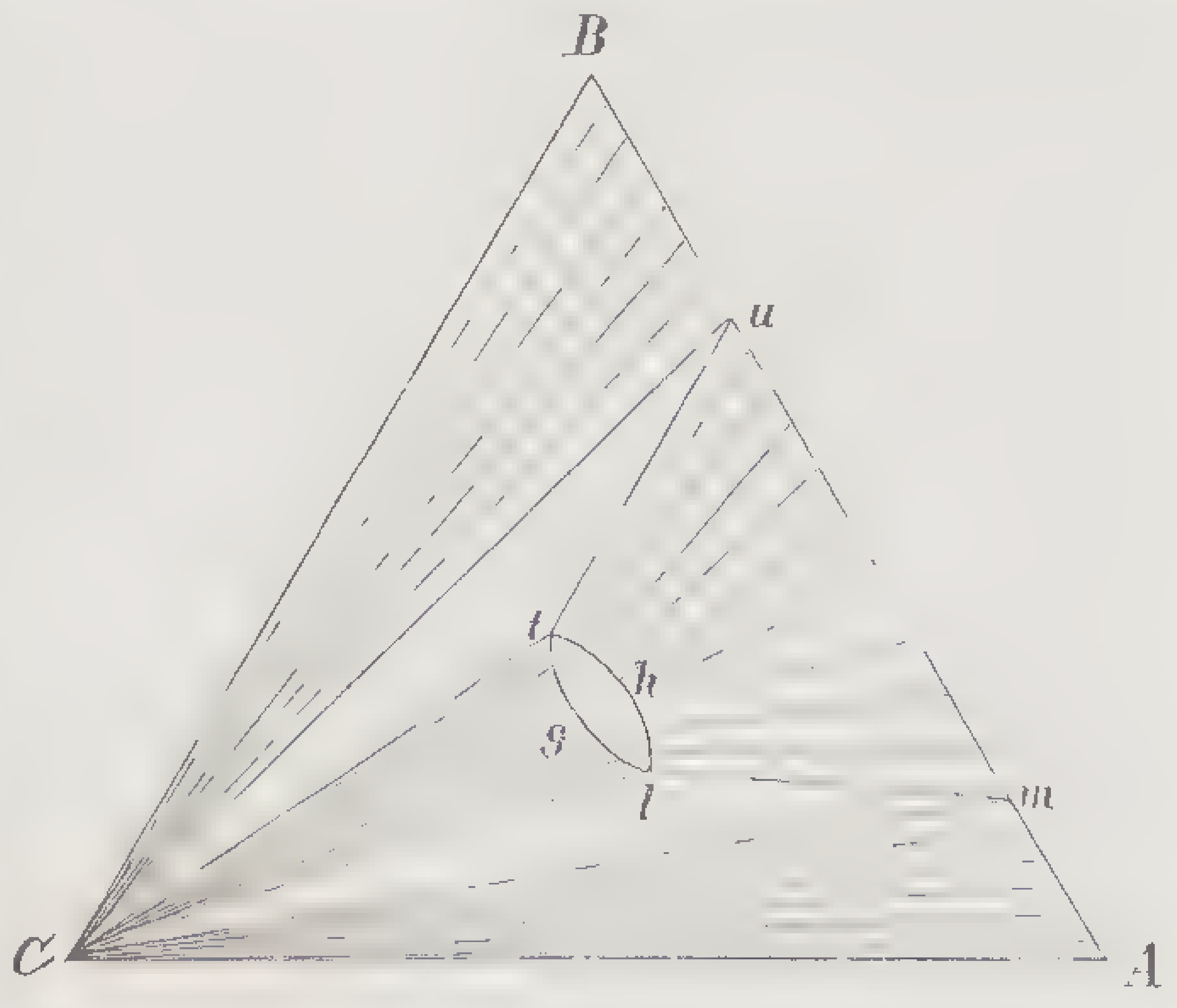


Fig. 9.

a qu'un seul champ dans la fig. 8, et deux champs dans la fig. 9, où des conglomérats de cristaux mixtes coexistent avec le solide C.

Nous avons déduit quelques conséquences de la fig. 8; on peut déduire quelques conclusions analogues de la fig. 9, mais j'abandonne ce soin au lecteur.

Si nous élevons davantage la température, les deux triangles se rapprochent des côtés AC et BC. Quand Cut disparaît, u coïncide avec B, et t, qui vient alors évidemment sur le côté BC, fait connaître le liquide eutectique du système BC. A la température eutectique du système AC, le triangle Clm coïncide avec CA, le point l avec le liquide eutectique de ce système et m avec A.

Quand un des triangles de trois phases a disparu, p. ex. Clm, on obtient une figure comme fig. 3, et à celle-là en succèdent d'autres, comme nous l'avons vu plus haut.

En déduisant la fig. 9, nous avons supposé que la courbe $A''B''$ de la fig. 2 était située toute entière au-dessous de $A'B'$. On reconnaît aisément que A'' doit être placé au-dessous de A' et B'' au-dessous de B'; il n'en résulte pourtant pas que $A''B''$ soit située au-dessous de $A'B'$ dans toute son étendue, ainsi que nous l'avons admis. Il peut se présenter notamment une intersection en deux points, entre lesquels la courbe $A'B'$ serait la plus basse. Si tel est le cas, l'isotherme de la fig. 9 prend une forme un peu différente; la courbe thl doit alors aboutir sur AB en deux points entre u et m, ce qui fait que la surface réglée prend, entre tu et ml, une forme analogue à celle de la fig. 7.

Des diverses formes d'isothermes que nous venons de déduire, il n'y en a que quelques-unes qui ont été trouvées par l'expérience. Prenons par ex. le système: eau, sulfate de potassium et sulfate d'ammonium [1]. Ainsi qu'il résulte des déterminations, ces deux sels forment une série ininterrompue de cristaux mixtes. Si nous représentons dans nos figures précédentes l'eau par C, nous obtiendrons à la température ordinaire des isothermes comme dans la fig. 4; mais la courbe kp y fait défaut, puisqu'elle donne des solutions qui peuvent être en équilibre avec de la glace.

Au-dessus de 0°, on n'a donc que la branche lq, dont le point l fait connaître la solubilité, à la température considérée, de l'une des com-

[1]) Fock, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 12, 661, 1893.

posantes, et le point q celle de l'autre; les autres points de la courbe lq donnent la solubilité des cristaux mixtes.

Ce n'est qu'au-dessous de 0° qu'apparaît la courbe kp, et, à des températures comprises entre les deux températures cryohydratiques, on trouvera des isothermes comme dans la fig. 3.

Supposons que nous ayons, en général, deux corps, p. ex. deux sels, formant des cristaux mixtes, et admettons, comme nous l'avons fait toujours jusqu'ici, qu'il n'y ait pas de lacune dans la série des cristaux mixtes. Nommons les deux sels A et B et soit C l'eau. Alors nos figures précédentes font connaître les équilibres entre les cristaux mixtes et la solution aqueuse.

Mais, si nous nous bornons à considérer des températures inférieures aux points de fusion des sels, ainsi que cela a toujours été le cas jusqu'ici pour des sels anhydres, la surface réglée n'aura que la forme $ABlq$ de la fig. 4. Cependant, à des températures inférieures à 0°, il peut alors se présenter des isothermes, comme celles qui sont représentées dans les figg. 3, 4, 8 et 9.

Considérons d'un peu plus près la courbe lq de la fig. 4 et les droites de conjugaison qui y appartiennent. Parmi toutes ces droites il y en a évidemment deux qui, prolongées, passent par C. Mais on voit aisément qu'il en est autrement pour les autres droites: en général elles ne passent pas par C. Mettons qu'elles aient toutes une position comme lm et vv_2 de la fig. 3. Représentons en outre par x le rapport A/B dans les cristaux mixtes, et par y le même rapport dans la solution. Prenons comme exemple les cristaux mixtes m et la solution l, et nommons l' le point d'intersection de Cl avec AB. Nous avons alors $x = \frac{Bm}{mA}$ et $y = \frac{Bl'}{l'A}$, de sorte que $y > x$. Ainsi donc, le rapport A/B est toujours plus petit dans la solution que dans les cristaux mixtes. On peut évidemment considérer y comme une fonction de x; si l'on porte x en abscisses et y en ordonnées, on obtient une figure comme la fig. 2 du travail de M. Roozeboom [1]).

Il en est autrement quand, outre les droites de conjugaison qA et lB (fig. 4), il y en a encore une autre, p. ex. rr_2, qui passe par C. Pour cette droite de conjugaison là, le rapport de A à B est le même

---

[1]) Ces *Archives*, 24, 159, 1892.

dans la solution que dans les cristaux mixtes; c. à d. que $x = y$. Alors la courbe qui représente y comme fonction de x doit couper la courbe OP [1]) en un point, et l'on obtient des figures comme 3 ou 4 [1]). Les deux types principaux que nous avons ainsi à distinguer dans la position des droites de conjugaison sont, si nous laissons de côté les deux positions limites Aq et Bl:

a. aucune des droites de conjugaison ne passe par C;
b. une d'elles passe par C.

Dans le cas *a*, le rapport des deux composantes est autre dans les cristaux mixtes que dans les solutions avec lesquelles ils sont en équilibre.

Dans le cas *b* il y a, dans la série des cristaux mixtes, une composition de ces cristaux telle, que les deux composantes existent dans le même rapport dans ces cristaux et dans la solution avec laquelle ils sont en équilibre.

On voit facilement que, dans ces deux cas, les solutions se comportent d'une manière toute différente pendant l'évaporation. Pendant l'évaporation isothermique, la composition des cristaux mixtes, qui se déposent, se modifie généralement; mais, quand le rapport des deux composantes est le même dans les cristaux mixtes et dans la solution, on peut évaporer la solution à siccité, sans que les cristaux mixtes, qui se sont formés, aient changé de composition.

On connaît divers exemples des deux types *a* et *b*. Au type *a* appartiennent les cristaux mixtes de K^2SO^4 et $(NH^4)^2SO^4$ dont nous venons de parler; il en est de même des cristaux mixtes de KH^2AsO^4 et KH^2PO^4, étudiés par MM. Muthmann et Kuntze [2]). Les mêmes auteurs ont trouvé dans les cristaux mixtes de $KMnO^4$ et $KClO^4$ un exemple du type *b*.

J'ai déjà dit que les déductions précédentes ne s'appliquent pas seulement au cas où la phase solide forme des cristaux mixtes; elles s'appliquent aussi, en général, au cas où la phase solide change de composition avec celle du liquide. On peut donc y rattacher les recher-

---

[1]) Ces *Archives*, pp. 159 et 160.
[2]) *Zeitschr. f. Krystallogr.*, 23, 368—378.

ches de M. Galeotti, relatives à des mélanges d'eau, d'albumine et de nitrate d'argent [1]). La phase solide qui se dépose est notamment une combinaison d'albumine et de nitrate d'argent, non une combinaison chimique, mais une combinaison d'absorption, et sa composition dépend de celle du liquide. Si le point A de la fig. 4 représente l'albumine et le point B $AgNO^3$, les compositions des précipités sont données par des points de AB, et celles des solutions par des points de lq. M. Galeotti a déterminé une partie de la courbe ql.

B. La solidification.

Types 1, 2 et 3. Dans un travail précédent j'ai traité la distillation de mélanges ternaires. Nous y avons vu que l'on doit distinguer entre trois compositions, celle du résidu, celle du destillat et la composition momentanée de la vapeur qui distille.

Nous avons à considérer trois compositions analogues dans la solidification de mélanges ternaires; les phénomènes peuvent même avoir une complication plus grande encore, ainsi que nous le verrons dans la suite. A chaque instant nous devons considérer la composition de la fonte ou de la solution, celle du solide séparé et celle de la substance qui se sépare à l'instant même.

En général, il y a trois cas principaux à distinguer, savoir:

a. Une des composantes seulement se sépare de la fonte.

b. La fonte donne des cristaux mixtes.

Il vient évidemment s'y ajouter ce troisième cas de solidification.

c. Il se sépare des cristaux mixtes à côté d'une des composantes.

Je commencerai par considérer le cas bien simple *a*. Pour rester conforme aux considérations précédentes, nous supposerons que c'est la composante C qui se sépare. Comme le solide séparé a, dans ces circonstances, une composition invariable, nous n'avons à nous occuper que de la composition de la fonte. Puisque nous admettons que la cristallisation ne porte que sur la composante C, la fonte doit parcourir une droite passant par C. La route que suit la fonte pendant sa solidification, je l'appellerai dorénavant la voie de solidification de la fonte, et, pour bien exprimer que c'est la substance solide C qui se dépose, je l'appellerai la „voie de solidification (C) de la fonte." Il résulte de ce

[1]) *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, 40, 492, 1904.

qui précède que ces voies sont des droites qui partent toutes du point C. Dans la fig. 10 j'ai dessiné quelques-unes de ces droites; elles aboutissent à la courbe $l_1 l_2$; mais il est facile de voir qu'elles peuvent être prolongées plus loin encore. Les flèches indiquent le sens dans lequel la fonte change de composition.

Les deux courbes limites Cl_1 et Cl_2 du faisceau de voies de solidification émanant du point C appartiennent au système binaire. On reconnaît aisément que Bl_2 et Al_1 sont aussi des voies de solidification. Il en est de même de AB; toutefois, suivant cette voie il ne se sépare pas une des composantes, mais des cristaux mixtes.

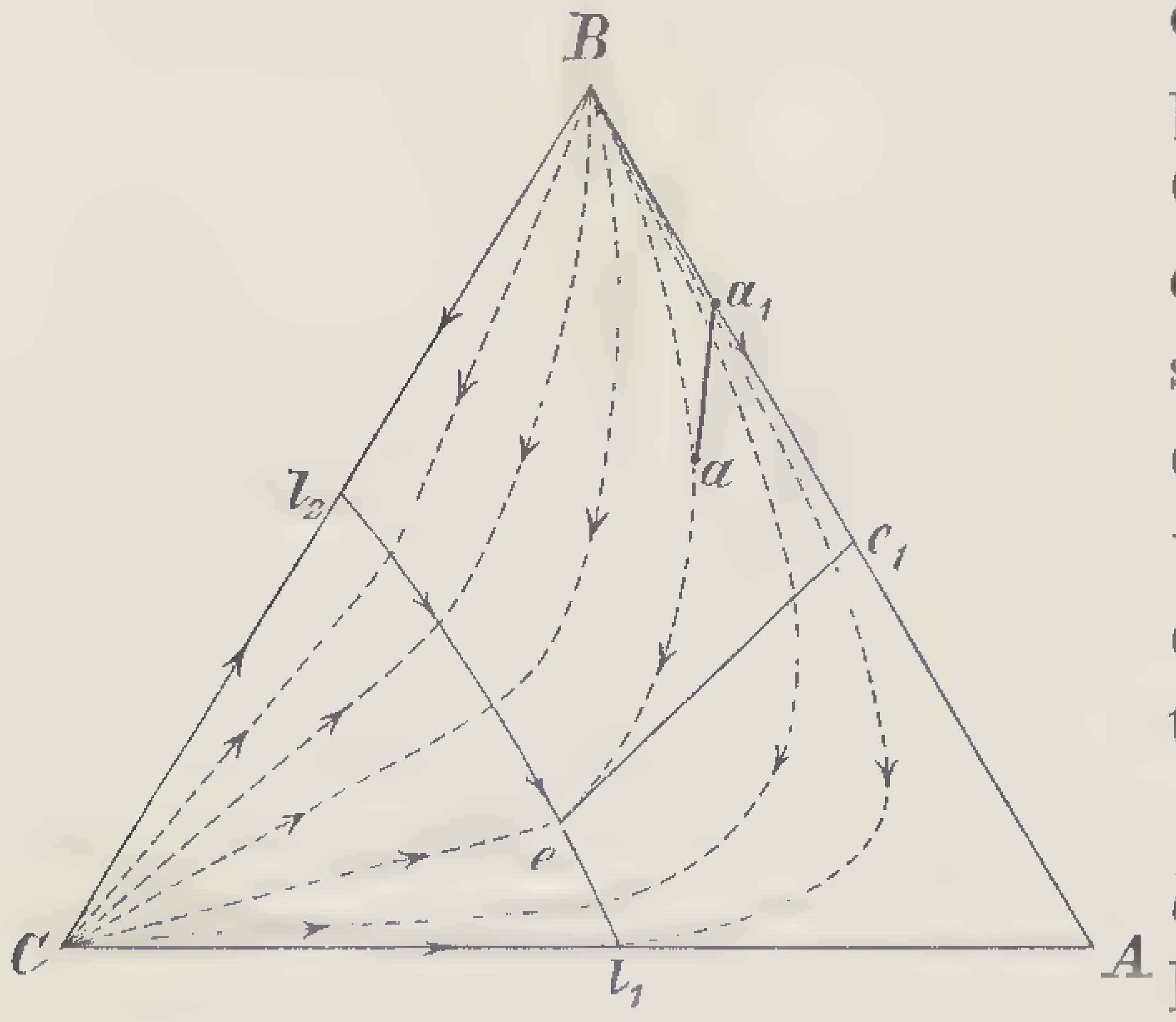


Fig. 10.

Considérons maintenant le cas b, où la fonte, ou la solution, laisse déposer des cristaux mixtes. En général, la solidification d'une fonte peut s'opérer de deux manières essentiellement différentes, que je distinguerai comme solidifications de première et de seconde espèce. Imaginons notamment qu'il se sépare d'une solution une petite quantité de cristaux mixtes M_1, en équilibre avec elle. Si nous abaissons un peu la température, il se sépare de nouveau une petite quantité de cristaux mixtes, dont la composition est M_2. Il est évident que M_1 n'est pas égal à M_2, ce qui fait que, pour que l'équilibre puisse s'établir, il faut que M_1 disparaisse de nouveau. Or, il se peut que tel soit le cas ou non, de sorte que nous devons distinguer:

a. Solidification de première espèce. Nous admettons que la vitesse de transformation des cristaux mixtes séparés est infiniment petite. A chaque instant il se dépose donc des cristaux mixtes qui sont en équilibre avec la fonte. Mais, du moment que les cristaux mixtes se sont déposés, ils ne changent plus de composition. La phase solide consiste donc en un conglomérat de cristaux mixtes de diverses compositions, dont ceux déposés en dernier lieu sont seuls en équilibre avec la fonte.

Une pareille solidification s'opérerait, s'il était possible de mettre les

cristaux mixtes séparés à l'abri de toute transformation ultérieure, c. à d. si on retirait de la fonte les cristaux mixtes qui se forment successivement.

b. Solidification de deuxième espèce. Admettons maintenant que la vitesse de transformation des cristaux mixtes déposés soit infiniment grande, que tout retard dans cette transformation soit donc exclu, et que les cristaux mixtes existants soient continuellement en équilibre avec la fonte. Les cristaux mixtes déposés ne conservent donc pas leur composition, mais à chaque changement de température ils en prennent une autre.

Si nous comparons la solidification avec la distillation, nous trouvons dans celle-ci des circonstances analogues; les cristaux mixtes sont alors remplacés par les vapeurs. Dans la distillation ordinaire, la vapeur qui se forme à chaque instant est en équilibre avec le liquide; mais, comme elle distille et est ainsi mise à l'abri d'une transformation, cette espèce de distillation est comparable à une solidification de première espèce.

On pourrait obtenir de la manière suivante une évaporation comparable à une solidification de deuxième espèce. Supposons qu'un liquide et une vapeur soient en équilibre dans un certain espace. Si nous augmentons graduellement cet espace, en ayant soin que la vapeur reste constamment en équilibre avec le liquide, l'évaporation qui s'opère dans ces circonstances ressemble à la solidification de deuxième espèce.

En réalité, la solidification ne s'opérera jamais entièrement suivant l'un ou l'autre type; aussi ces deux types ne doivent-ils être considérés que comme des cas limites et, suivant les circonstances, la solidification se rapprochera le plus de l'une ou de l'autre espèce. Son allure ordinaire sera comprise entre l'un et l'autre cas idéal.

Quand on refroidit très rapidement, on provoquera une solidification fort rapprochée de la première espèce, puisque les cristaux mixtes qui se forment n'auront pas le temps de se transformer. Par contre, si la fonte se refroidit très lentement, et que l'on a soin de secouer continuellement avec la fonte, sous forme de poudre fine, les cristaux mixtes séparés, on aura une solidification voisine de la deuxième espèce.

Dans un travail déjà cité, j'ai décrit en détail la distillation de mélanges ternaires; comme la solidification de première espèce y est tout à fait semblable, je pourrai me contenter d'une courte description. Nous

devons d'abord considérer les voies de solidification de première espèce des fontes. Tout comme pour la distillation, on trouve ici que les génératrices de la surface réglée $L.AB$ sont tangentes à ces courbes de solidification, et que la forme de cette surface réglée détermine la forme et l'allure des voies de solidification.

Admettons que les cristaux mixtes AB appartiennent au type 1, et que le point de solidification de la composante B soit plus élevé que celui de A. Imaginons maintenant que nous ayons construit. dans les figg. 3, 4 et 5, les surfaces réglées pour d'autres températures encore. Si nous songeons que les génératrices doivent toucher les courbes de solidification, nous reconnaissons aisément que ces courbes doivent prendre une forme comme celle des courbes pointillées de la portion $AB\,l_2\,l_1$ de la fig. 10. Les courbes de solidification forment notamment un faisceau émanant de B; les flèches indiquent la direction dans laquelle la fonte change de composition. Ces courbes de solidification, je ne les ai tracées que jusqu'à la courbe $l_1\,l_2$, mais on pourrait évidemment les prolonger plus loin encore. Nous verrons toutefois que ces prolongements ne donnent que des phases peu stables.

Nous avons admis, dans ce qui précède, que les cristaux mixtes AB appartiennent au type 1. Admettons maintenant que la courbe de solidification binaire AB présente un maximum. Dans la fig. 6, le champ $o\,x_1\,x_2\,n\,n_1\,o_1$ est la projection de la surface réglée qui existe dans ce cas. Quand on élève la température, la courbe $ox_1\,x_2\,n$ se rapproche du point M, et elle disparaît en ce point, à la température maxima du système binaire. Il est aisé de voir que dans ce cas les voies de solidification doivent former un faisceau émanant du point M. Je n'ai pas dessiné ce faisceau, puisqu'il ressemble absolument à celui qui se présente dans la distillation; voyez p. ex. fig. 20 [1]). Quand la courbe de solidification binaire AB présente un minimum, le faisceau des voies de solidification est de nouveau différent. Cela résulte de la considération de la fig. 7, où m fait connaître la composition des cristaux mixtes, dont le point de solidification est minimum. Il existe alors deux faisceaux, dont l'un part de A et l'autre de B; ils sont séparés l'un de l'autre par une courbe de solidification passant par m. On observe quelque chose d'analogue dans la distillation; voyez fig. 22 [2]). Supposons

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 145, 1902.
[2]) *Ibidem*, (2), 7, 148, 1902.

que le point M de cette figure coïncide avec le point m de la fig. 7 actuelle; on n'a qu'à changer le sens des flèches pour obtenir l'analogie avec la solidification dans le cas qui nous occupe.

Considérons maintenant la solidification de deuxième espèce; nous admettons donc que tout retard soit exclu, de sorte que les cristaux qui se sont déposés sont continuellement en équilibre avec la fonte. Prenons une fonte dont la composition est a (fig. 5), et qui reste entièrement liquide à une température plus élevée que celle à laquelle se rapporte la fig. 5; le point a est donc situé en dehors de la surface réglée. A mesure que la température s'abaisse, la courbe ln de la surface réglée se rapproche de ce point a, qui finit par tomber sur la courbe ln, comme l'indique la fig. 5. A cette température là, la fonte peut être en équilibre avec des cristaux mixtes dont la composition est a_1; mais ces cristaux ne se forment pas encore, ou bien ils ne se forment qu'en quantité infiniment petite. La droite a_1e_1 de la fig. 11 représente une partie du côté AB du triangle fig. 5; aa_1 de la fig. 11 est la même droite que aa_1 de la fig. 5, et l'on peut se figurer que l'on ait mené par le point a de la fig. 11 la courbe ln de la fig. 5. Nous abaissons maintenant la température, de manière à ce que le point a pénètre dans la surface réglée, et nous nous figurons que la courbe des liquides de la surface réglée passe par le point b; soit b_1b la génératrice passant par a. La fonte a se sépare maintenant en deux parties, le liquide b et les cristaux mixtes b_1. A une température plus basse encore, la courbe liquide de la surface réglée passe par le point c_1, et cc_1 est une génératrice passant par a; à présent se forment donc les cristaux mixtes c_1 et la fonte c. Plus bas encore on obtient les cristaux mixtes d_1, qui sont en équilibre avec la fonte d, et ainsi de suite. Ainsi donc, on doit distinguer deux voies de solidification; l'une, la droite a_1e_1 est la voie de solidification des cristaux mixtes, l'autre, la courbe $abcde$, est la courbe de solidification de la fonte.

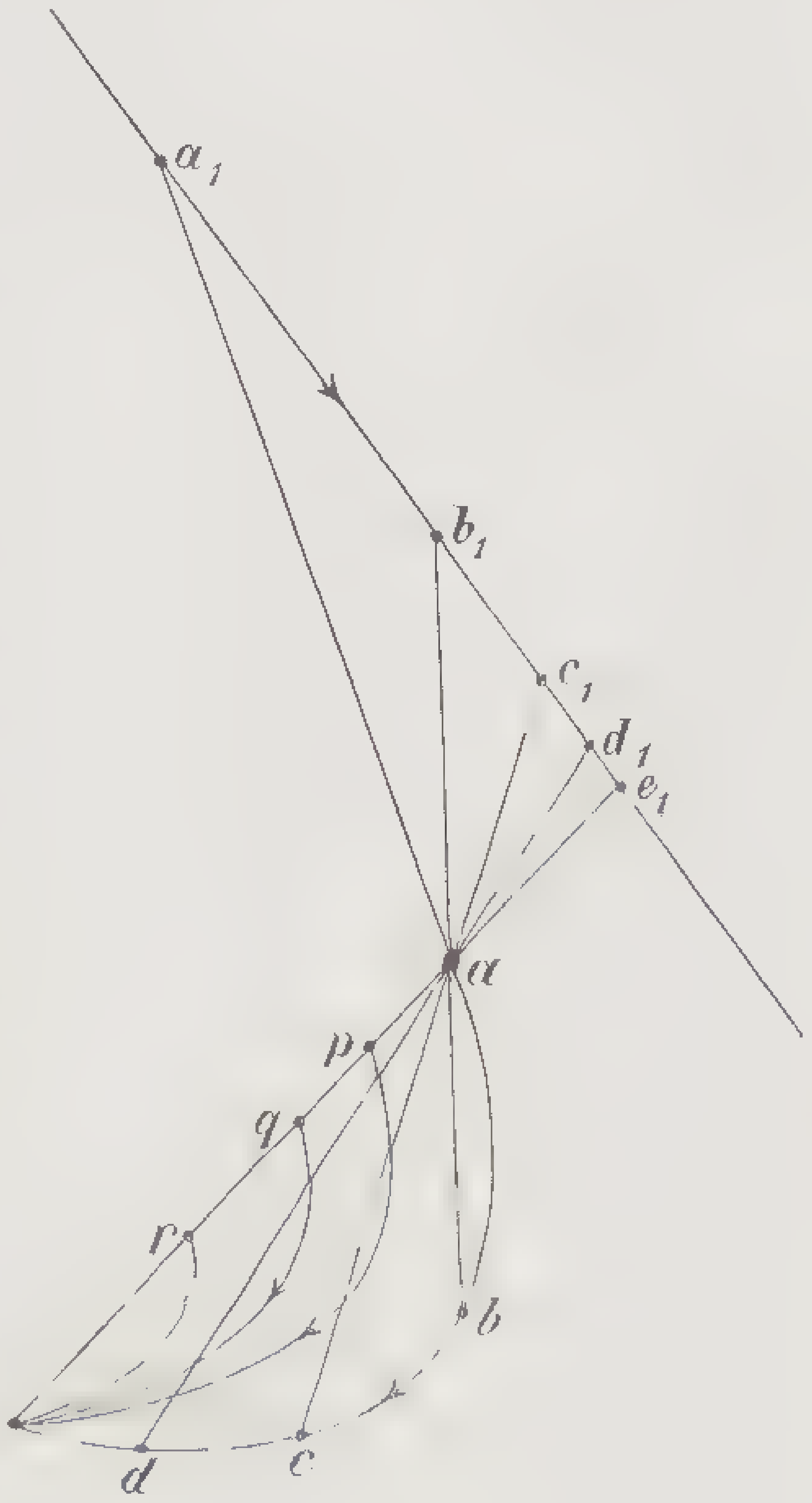


Fig. 11.

Dans la solidification, il arrive un moment où la composante C cristallise seule; on est alors arrivé à la courbe de solidification $M.C.L$; il faut donc que la courbe de solidification *abcde* aboutisse aussi quelque part. Si nous nous bornons à considérer des états stables, le point limite est situé sur la courbe de solidification $M.C.L$, c. à d. la courbe l_2l_1 de la fig. 10. Soit e (fig. 11) ce point limite; e doit donc être un point de la courbe l_1l_2 de la fig. 10. Mais il est facile de voir aussi que ee_1 doit être un des côtés du triangle des trois phases; en effet, si nous nous figurons encore que dans la fig. 11 nous ayons représenté le point C, et que nous ayons joint ce point à e et e_1, nous obtenons le triangle des trois phases Cee_1, qui correspond au triangle *Clm* de la fig. 3.

Prenons donc dans la fig. 3 un point de la ligne lm; la courbe de solidification de seconde espèce, qui part de ce point, doit aboutir en l. Prenons maintenant, dans la fig. 11, une autre fonte, p. ex. p, sur la droite ee_1; on reconnaît qu'il doit partir de ce point une courbe de solidification qui aboutit aussi en e, et il en sera de même de toutes les autres courbes de solidification qui partent d'un point de la droite ee_1. Si l'on prend donc dans la fig. 3 divers points sur la droite lm, les courbes de solidification qui partent de ces points aboutissent toutes en l.

Il résulte donc, de ce qui précède, qu'il y a une grande différence entre la solidification de première et de seconde espèce; cette différence est exprimée entre autres par les voies tout à fait différentes que la fonte parcourt pendant sa solidification. On a notamment:

Solidification de première espèce. Il y a quelques faisceaux de courbes de solidification; il se peut aussi qu'il n'y en ait qu'un seul; chaque faisceau émane d'un point déterminé.

Solidification de deuxième espèce. Chaque point du triangle est le point de départ d'une courbe de solidification.

Considérons maintenant d'un peu plus près la solidification de première espèce. Soit a (fig. 10) une fonte située sur la voie de solidification Bae. Menons la tangente par a, et supposons qu'elle coupe AB en a_1; menons de même en e la tangente ee_1. On voit facilement qu'il se dépose continuellement des cristaux mixtes, pendant que la fonte parcourt le chemin de a vers e. Les premiers cristaux qui se forment ont la composition a_1, les derniers la composition e_1. La substance solide qui s'est déposée est donc un conglomérat de cristaux mixtes, dont la composition varie de a_1 à e_1. Nous avons encore à considérer le cas où

se séparent des cristaux mixtes et, en même temps, une des composantes. Soit (fig. 12) $ll_1\ l_2\ l_3$ la courbe de solidification ternaire, c. à d. la voie de solidification $M.C$; supposons en outre que Cml soit un triangle de trois phases. La droite $mm_1\ m_2\ m_3$ est une partie du côté AB et C est un des sommets du grand triangle ABC; les points m et l ont la même signification que dans la fig. 3. Il résulte de la fig. 3 que les points l et m se rapprochent du côté CA à mesure que la temperature s'abaisse; pendant la solidification, les points l et m de la fig. 12 se déplacent donc dans la direction des flèches.

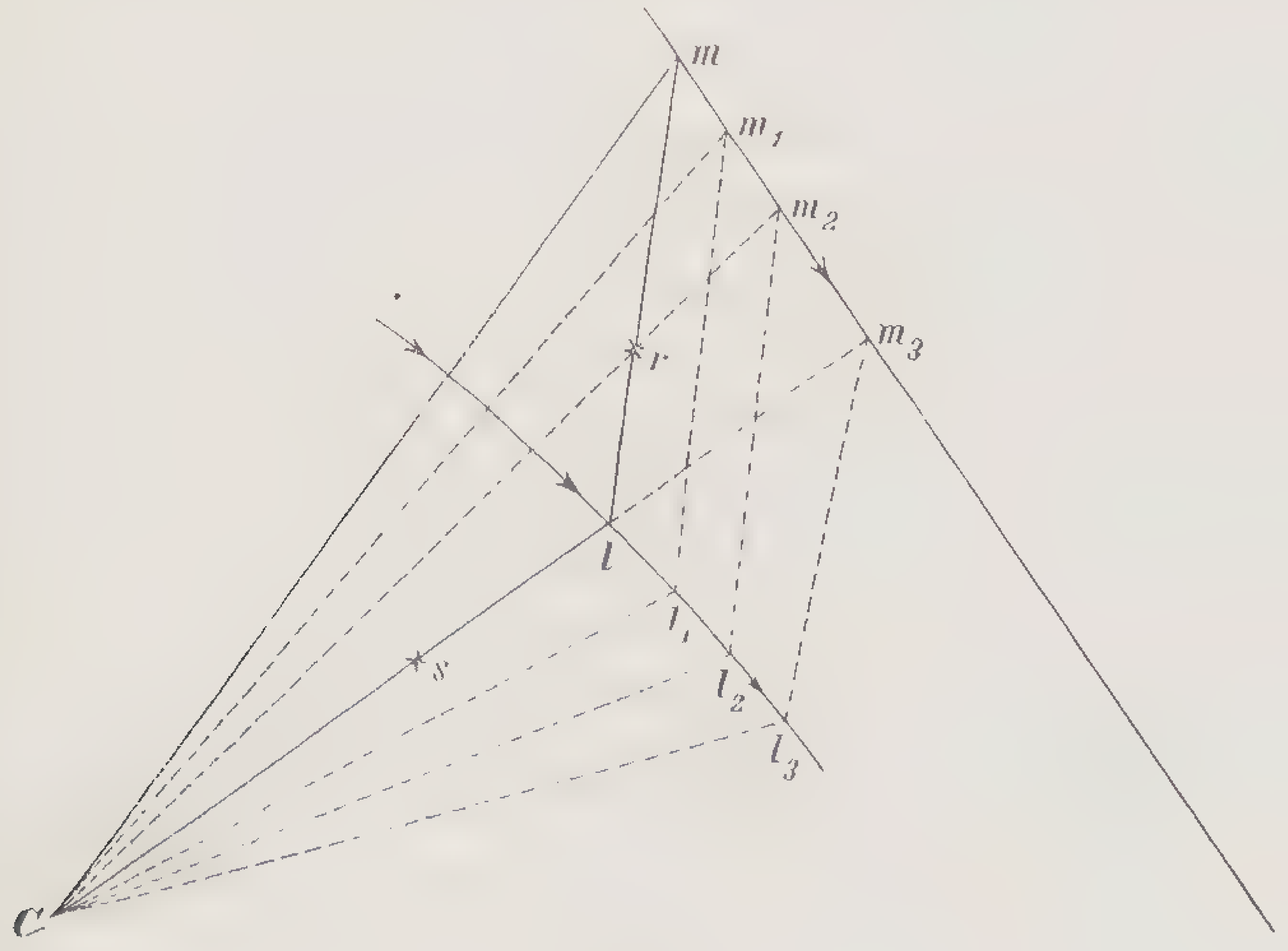


Fig. 12.

Prenons d'abord une fonte dont la composition est donnée par s; au commencement il ne se séparera que la composante C, et ce n'est que plus tard que viendront s'y ajouter des cristaux mixtes. Quand la température s'est abaissée au point que le côté Cl du triangle passe par s, la fonte s se sépare en la composante C et en une solution l. Si l'on abaisse la température jusqu'à ce que le triangle des trois phases ait atteint la position Cl_1m_1, le point s pénètre dans le triangle et il se forme une solution l, la composante C et des cristaux mixtes m_1. On voit qu'ici encore on a à distinguer deux sortes de solidifications.

Solidification de deuxième espèce. Considérons d'abord ce cas-là, puisqu'il est le plus simple. Nous admettons donc que tout retard soit exclu, de sorte que les cristaux mixtes déjà formés se mettent continuellement en équilibre avec la fonte. Nous venons de voir que la

fonte s a laissé déposer la composante C et les cristaux mixtes m_1, et que par là elle s'est transformée en une fonte l_1. Si l'on abaisse la température encore plus loin, de sorte que le triangle prend la position Cm_2l_2, l_2 est la composition de la fonte et m_2 celle des cristaux mixtes; enfin, quand le triangle est arrivé en Cm_3l_3, la solidification a pris fin, puisque la fonte s'est transformée en un conglomérat de C et de cristaux mixtes m_3 et qu'il ne reste plus de liquide. On voit ainsi que la solidification ternaire (dépôt d'une composante + cristaux mixtes) commence quand le côté Cl du triangle mobile passe par le point s, et qu'elle finit quand c'est le côté Cm qui passe par ce point.

Si l'on prend une fonte comme r, les phénomènes sont les mêmes; la seule différence, c'est que la première solidification commence par une séparation de cristaux mixtes.

Solidification de première espèce. Nous admettons maintenant que la vitesse de transformation des cristaux mixtes soit infiniment petite, et, comme cas limite extrême, nous pourrions supposer que la fonte ne se transforme ni avec les cristaux mixtes, ni avec la composante solide. Soit s ou r la composition de la fonte. A la température à laquelle apparaît le triangle Cml, la solidification ternaire commence et l est la composition de la fonte. Quand le triangle a atteint la position Cm_1l_1, l s'est transformé en l_1 et il s'est déposé des cristaux mixtes, dont la composition initiale est m et la composition finale m_1. On voit aisément que la solidification n'est pas encore terminée quand le côté Cm passe par r ou s; dans le cas de la fig. 3, la solidification ne prend fin qu'à la température de solidification eutectique du système CA.

Faisons encore une comparaison rapide des deux espèces de solidification.

Solidification de première espèce.

a. La solidification commence par la séparation d'une des composantes.

La voie de solidification de la fonte est d'abord une droite; à partir du point où cette droite coupe la courbe de solidification ternaire, la fonte parcourt cette courbe jusqu'au point eutectique.

b. La solidification commence par la formation de cristaux mixtes.

La voie de solidification de la fonte est d'abord une courbe (comme p. ex. dans la fig. 10); à partir du point, où cette courbe coupe la courbe de solidification ternaire, la fonte parcourt cette courbe jusqu'au point eutectique.

Dans les deux cas le solide déposé est un conglomérat d'une des composantes et de toute une série de cristaux mixtes, dont la composition est différente.

Solidification de deuxième espèce.

a. La solidification commence par le dépôt d'une des composantes. La voie de solidification de la fonte est d'abord une droite; à partir du point où cette droite coupe la courbe de solidification ternaire, la fonte parcourt une portion de cette courbe et se congèle entièrement à une température plus élevée que la température eutectique.

b. La solidification commence par une séparation de cristaux mixtes. La voie de solidification de la fonte est d'abord une courbe (comme p. ex. *abcde* de la fig. 11); à partir du point où cette courbe coupe la courbe de solidification ternaire, la fonte parcourt une partie de cette courbe de solidification, et elle est entièrement solidifiée avant d'avoir atteint la température eutectique.

C. *Influence de substances étrangères sur le point de fusion eutectique de deux corps.*

Dans l'addition d'une substance à une autre, on a à distinguer le cas où les deux substances forment des cristaux mixtes et celui où elles n'en forment pas.

Quand il ne se forme pas de cristaux mixtes, on sait que le point de congélation de chacune des deux substances est abaissé par l'addition de l'autre; mais, quand il s'en forme au contraire, on peut observer tout aussi bien une élévation qu'un abaissement du point de congélation.

M. Bakhuis Roozeboom (loc. cit.) est notamment arrivé aux conclusions suivantes. Soient C_L la concentration de la nouvelle composante dans la solution ou dans la fonte, et C_M la même concentration dans les cristaux mixtes; on observe

une élévation du point de solidification quand $C_M > C_L$,
un abaissement du point de solidification quand $C_L > C_M$.

Demandons-nous maintenant ce qui arrive, quand on ajoute une troisième substance à un mélange de deux corps. On peut évidemment avoir une infinité de fontes binaires de diverses compositions; entre

toutes, nous prenons d'abord le mélange eutectique et nous nous demandons: „Quelle sera l'influence de l'addition d'une nouvelle substance sur le point de fusion eutectique de deux corps?"

Nous avons à distinguer ici divers cas, puisque les trois corps peuvent former, ou non, des cristaux mixtes, et que ces derniers peuvent être binaires ou ternaires.

Cette question, je la traiterai plus tard dans toute sa généralité; pour le moment je me borne aux cas que nous avons considérés dans ce qui précède.

Nous prenons donc deux corps, comme *A* et *C*, et nous y ajoutons la nouvelle substance *B*, qui ne peut former des cristaux mixtes qu'avec l'une des deux premières, savoir avec *A*. A la température eutectique, la fonte peut être en équilibre avec *A* et avec *C*. Ajoutons-y maintenant une petite quantité de la troisième substance *B*; la fonte peut alors être en équilibre, à une température un peu différente, aussi bien avec le solide *C* qu'avec des cristaux mixtes(*AB*). Dans nos figures précédentes 3, 8 et 9, les états d'équilibre entre fonte, composante *C* et cristaux mixtes sont représentés par des triangles.

Quand on n'a ajouté qu'une petite quantité de la composante *B*, les cristaux mixtes et la fonte ne contiennent qu'une faible proportion de cette substance, et le triangle est situé dans le voisinage immédiat du côté *AC*. Aussi longtemps que la composante *B* fait défaut, le triangle coïncide avec le côté *AC*.

Considérons le triangle *Cml* dans les figg. 3, 8 et 9. Nous avons dit que, pour les figg. 3 et 8, la température, à laquelle apparaît le triangle, est *plus élevée* que la température eutectique des composantes *A* et *C*; dans la fig. 9, au contraire, elle est plus basse. Dans les cas des figg. 3 et 8, la température de solidification eutectique est élevée par l'addition de la composante *B*, et dans le cas de la fig. 9 elle est abaissée. Aussi le triangle *Cml* a-t-il dans la fig. 9 une toute autre situation que dans les figg. 8 ou 3; dans la fig. 9, *l* est notamment situé en dehors du triangle formé par les points *A*, *C* et *m*; dans les figg. 3 et 8 il est situé à l'intérieur de ce triangle. Figurons-nous que nous ayons mené, dans ces figures, une droite par les points *B* et *l*, et nommons *l'* le point où cette droite coupe *Cm*. Le point *l'* indique un complexe constitué par *C* et *m*, et l'on voit que, dans la fig. 9, la fonte *l* a une teneur en *B* plus grande que *l'*; c'est le contraire dans les figg. 8 et 3. Comme ce complexe jouera un rôle dans la suite, je lui donnerai

un nom: je l'appellerai le complexe correspondant. Ce complexe l' est notamment un conglomérat de la composante C et des cristaux mixtes m; ce n'est donc pas une phase homogène, mais un mélange des deux substances solides qui se séparent de la fonte. Voici maintenant comment on peut formuler la différence de position du triangle Alm dans les figg. 3, 8 et 9: dans les figg. 3 et 8 la fonte a une teneur en B plus faible que le complexe correspondant; dans la fig. 9 elle a au contraire une teneur plus élevée.

En rapport avec ce qui précède, nous trouvons donc:

La température de solidification eutectique de deux corps:

a. *s'abaisse par addition d'une nouvelle composante quand la fonte contient une plus grande proportion de cette troisième substance que le complexe correspondant;*

b. *s'élève quand la fonte contient une plus faible proportion de la troisième substance que le complexe correspondant.*

Ce théorème, nous venons de le déduire dans l'hypothèse que le complexe correspondant se compose d'un conglomérat de cristaux mixtes et d'une des composantes. Je ferai voir prochainement qu'il est général, et est même vrai quand le complexe se compose de diverses substances. Figurons-nous un complexe formé des composantes A, B, C, D etc., et représentons par N la composante additionnelle. Soit $nN + n_1 A + n_2 B + n_3 C + \ldots\ldots$ la composition de la solution l, et appelons K_1, K_2, K_3 etc. les corps solides qui peuvent être en équilibre avec cette solution; ces solides peuvent être tout aussi bien des composantes que des cristaux mixtes. Mélangeons maintenant les solides K_1, K_2, K_3 etc. en proportions telles qu'il se forme un conglomérat, où le rapport des composantes A, B, C etc. soit le même que dans le liquide l, c. à d. $n_1 : n_2 : n_3$ etc. Ce conglomérat constitue maintenant notre complexe correspondant, qui contiendra en outre la composante N, dès qu'une des phases solides forme avec N cristaux mixtes.

Entre la nouvelle composante, le complexe et le liquide on a donc la relation, qu'une des deux dernières phases peut être obtenue en ajoutant à l'autre une certaine quantité de la nouvelle composante. Quand la quantité de la nouvelle composante devient infiniment petite, le complexe se rapproche de la composition du liquide l. Ce liquide devient évidemment le liquide eutectique, et la composition du complexe se rapproche de celle du liquide eutectique, qui ne contient que les composantes A, B, C etc.

Si nous comparons la règle pour la variation du point de congélation d'une substance pure, par l'addition d'une nouvelle substance, avec celle que je viens de donner, nous constatons une parfaite analogie. On n'a qu'à remplacer substance pure par complexe correspondant, et point de congélation de la substance pure par point eutectique du système observé.

De cette règle générale on peut déduire beaucoup de cas particuliers. Quand l'eau est une des composantes, la température eutectique peut être appelée cryohydratique. Supposons que la nouvelle substance ne forme pas de cristaux mixtes avec les autres composantes. Si nous ajoutons la nouvelle substance, elle fera bien partie de la fonte, mais n'entrera pas dans le complexe correspondant; nous aurons donc que:

La température de solidification eutectique (cryohydratique) de quelques corps est abaissée par l'addition d'une nouvelle substance.

Cette règle générale est susceptible de bien d'autres applications encore, sur lesquelles je reviendrai plus tard. Une règle pareille s'applique à la variation de la tension de vapeur.

Type principal I (*suite*).

A. Les isothermes.

Dans ce qui précède, nous n'avons considéré que les types 1, 2 et 3 du type principal I; nous avons encore à examiner les types 4, 5 et 6.

Types 4 *et* 5. Nous admettons de nouveau que deux seulement des composantes, savoir A et B, forment des cristaux mixtes, de sorte qu'il ne peut se présenter que des cristaux mixtes binaires, contenant A et B. Le manteau des cristaux mixtes se réduit dans ce cas à une courbe située dans le plan limite AB; nous lui avons donné le nom de courbe des cristaux mixtes et nous l'avons représentée par $\zeta(AB)$.

Quand les cristaux mixtes forment une série ininterrompue d'une même espèce, la courbe $\zeta(AB)$ est convexe vers le bas en tous ses points, ainsi que je l'ai déjà dit. Dans le cas des types 4 et 5 il n'en est plus de même. Considérons notamment le cas où les fontes donnent par congélation une série de cristaux mixtes dans laquelle existe une lacune. Alors la courbe ζ de ces cristaux mixtes n'est plus convexe

vers le bas en tous ses points, mais elle présente une partie concave. La fig. 13 représente le plan limite AB; la courbe pointillée $A''B''$ est la courbe ζ des cristaux mixtes. Comme cette courbe offre une partie concave vers le bas, il est possible d'y mener une tangente double $a''b''$. Les points a et b déterminent maintenant la limite de miscibilité à la température à laquelle se rapporte la courbe ζ (AB). On ne peut donc obtenir que des cristaux mixtes dont la composition est comprise entre A et a d'une part, et entre B et b d'autre part; des points situés entre a et b ne représentent pas des cristaux mixtes homogènes, mais des complexes des cristaux mixtes a et b, c. à d. des cristaux limites, que je représenterai pour abréger par M_a et M_b. Aussi longtemps que nous ne considérons que les états d'équilibre stable, nous n'avons à considérer que les deux portions $A''a''$ et $B''b''$ de la courbe ζ des cristaux mixtes, et la droite $a''b''$; la portion de la courbe située au-dessus de $a''b''$ peut être laissée de côté.

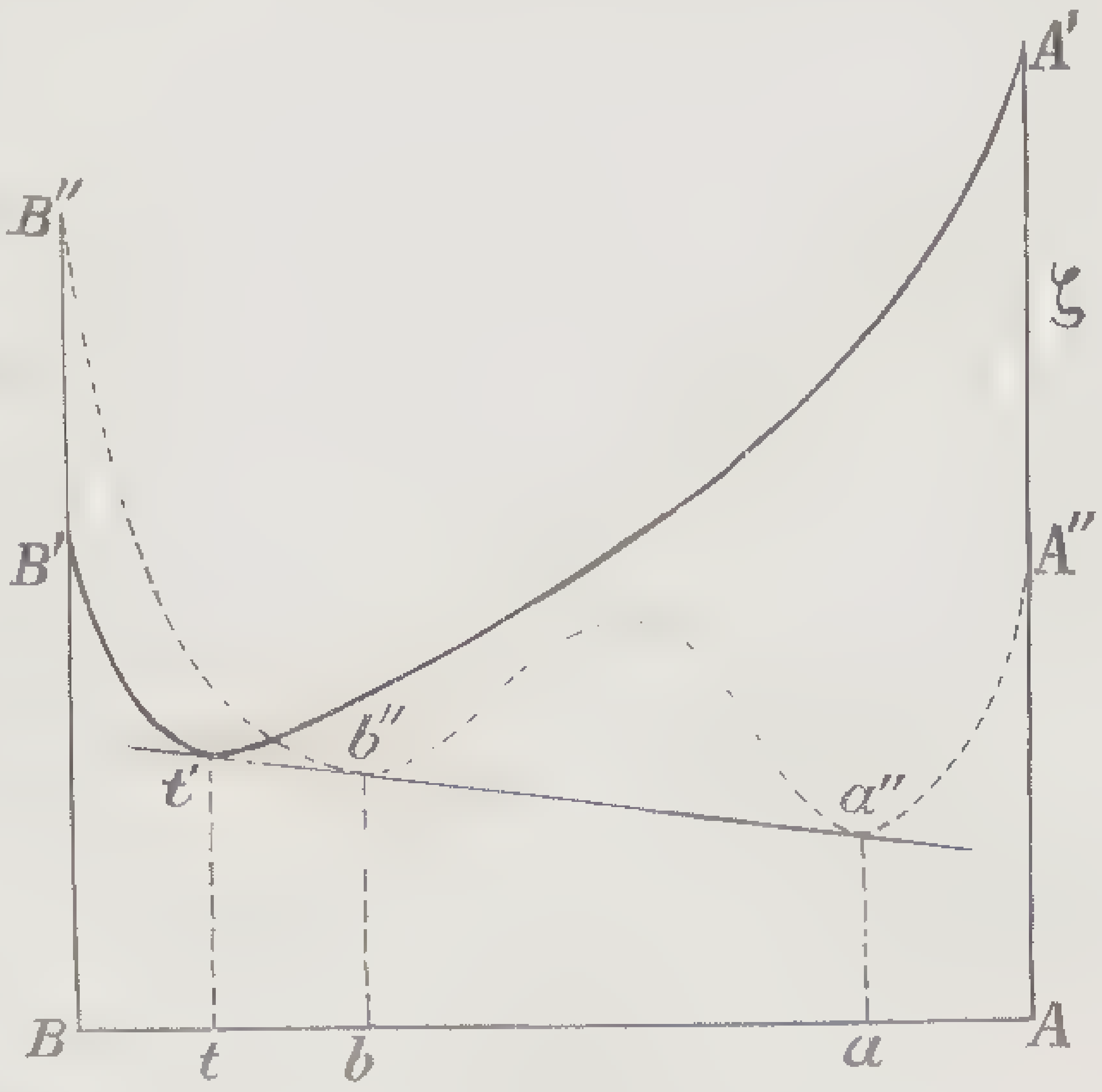


Fig. 13.

L'autre courbe dessinée dans la fig. 13, la courbe $A'B'$, est la courbe limite AB, c. à d. la courbe suivant laquelle la surface ζ touche le plan limite AB; elle fait donc connaître les valeurs de la fonction ζ, pour les mélanges liquides composés de A et B. Aux températures très basses, où tous les mélanges binaires AB sont solides, la courbe limite $A'B'$ doit-être située toute entière au-dessus de $A''B''$. A des températures plus élevées, où n'existent plus que des liquides, $A'B'$ est au-dessous de $A''B''$.

Quand la température vient à varier, les deux courbes changent de forme et de position; à des températures très basses, c'est $A''B''$ qui a la position la plus basse, comme je viens de le dire; à des températures assez élevées c'est $A'B'$. Il y aura donc aussi des températures où ces courbes s'entrecoupent; j'ai représenté un cas tout particulier, notamment celui où la droite bitangente $a''b''$ touche la courbe $A'B'$ en un point t'.

Pour examiner tous les cas d'équilibre possible, on doit considérer comme plus haut deux cônes et une surface réglée. Figurons-nous que nous ayons construit au-dessus du triangle de la fig. 14 la surface ζ relative à une température déterminée, et que nous ayons élevé au point C l'ordonnée $\zeta(C)$. A partir de l'extrémité de cette ordonnée, nous décrivons les deux cônes que j'ai nommés tantôt $C.L$ et $C.AB$. Ces deux cônes ont leur sommet au point situé au-dessus de C; le cône $C.L$ enveloppe le manteau liquide, c. à d. la surface ζ; le cône $C.AB$ a la courbe $\zeta(AB)$ pour directrice. Quant à la surface réglée que nous avons à considérer, et que j'ai représentée plus haut par $L.AB$, elle est engendrée par le roulement d'un plan, tangent d'une part au manteau liquide, et coupant d'autre part le plan limite AB, suivant une droite tangente à la courbe $\zeta(AB)$.

Pour les types 4 et 5 la forme du cône diffère quelque peu de celui des types 1, 2 et 3; on peut notamment y mener un plan doublement tangent, qui le touche suivant deux génératrices; l'une de ces génératrices passe par le point a'' de la fig. 13, l'autre par le point b'', toutes deux d'ailleurs par le sommet du cône. Les deux génératrices forment avec la droite $a''b''$ un triangle, que nous pouvons appeler le triangle des trois phases CM_aM_b, ainsi que nous le verrons plus loin. Prenons d'abord le cas, où la température est suffisamment basse pour que non seulement la courbe $A''B''$ soit située tout à fait au-dessous de la courbe $A'B'$, mais encore pour que le cône $C.AB$ soit tout entier au-dessous du cône $C.L$ et de la surface réglée $L.AB$. Dans ces conditions, c'est le cône $C.AB$ seul qui représente les états d'équilibre. Projetons ce cône sur le plan du triangle; nous obtenons alors la fig. 14, où Cab est la projection du triangle des trois phases. Le triangle est subdivisé en trois champs, chaque point du champ CAa fait connaître un complexe du solide C et de cristaux mixtes de composition déterminée; il en est de même du champ CbB; ainsi p. ex. le point e représente un mélange du solide C et de cristaux mixtes dont la composition est f.

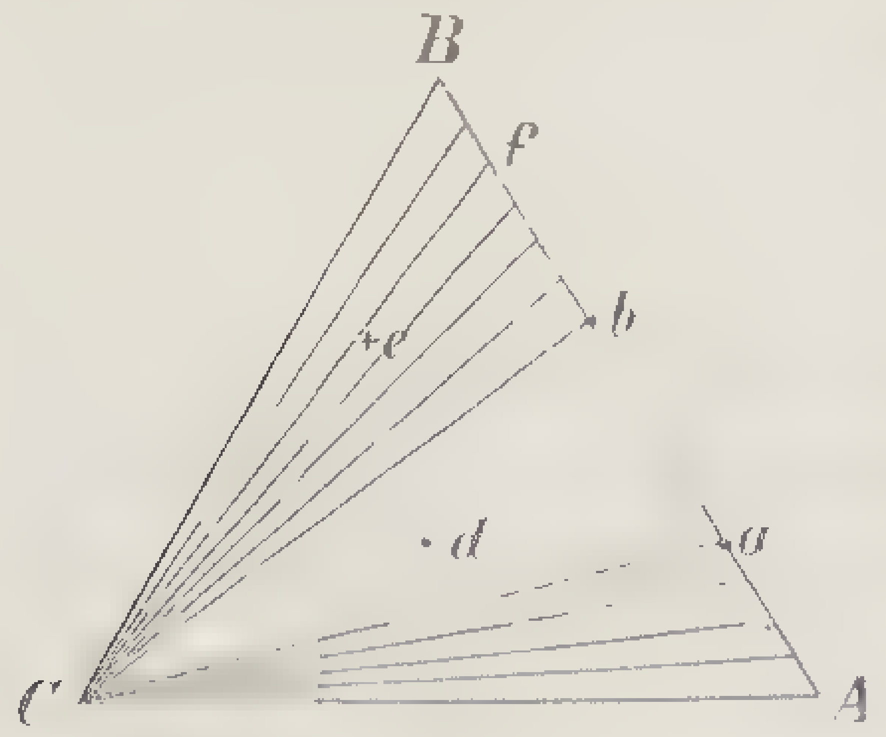


Fig. 14.

Les points situés à l'intérieur du champ Cab représentent des conglomérats du solide C et des deux cristaux limites M_a et M_b.

Nous venons de considérer le seul cas, où les états d'équilibre sont

déterminés uniquement par le cône $C.AB$. Considérons maintenant un cas où c'est la surface réglée $L.AB$ qui les détermine. Il faut alors évidemment que la courbe $A''B''$ de la fig. 13 soit encore tout entière au-dessous de la courbe $A'B'$. On voit facilement que la projection de cette surface réglée sera alors à peu près telle que le représente p. ex. la configuration $BbaAvts$ de la fig. 18 (p. 90). Le triangle tba de cette surface réglée est la projection d'un plan qui touche cette surface réglée suivant deux génératrices; l'une d'elles passe par le point a'', l'autre par le point b'' de la fig. 13; le point t de la fig. 18 est l'intersection de ces génératrices, et en même temps le point où le plan tangent touche la surface ζ. Il est de nouveau aisé de reconnaître qu'en ce point t la courbe stv présente une discontinuité; j'y reviendrai plus loin.

Chaque liquide de la courbe st peut être en équilibre avec des cristaux mixtes, de composition déterminée, de la portion Bb; ainsi p. ex. le liquide n_1 avec les cristaux mixtes n_2, le liquide t avec les cristaux mixtes b etc.; chaque liquide de la courbe tv peut être en équilibre avec des cristaux mixtes déterminés de la portion aA, tandis que le liquide t peut être en équilibre à la fois avec les deux cristaux limites M_a et M_b.

J'ai dessiné dans la fig. 18 les projections de quelques génératrices, ou lignes de conjugaison, de la surface réglée, dans le voisinage des côtés Bs, Av, bt et at; elles sont sensiblement parallèles à ces côtés.

Les complexes situés à l'intérieur des portions $Bbts$ et $Aavt$ se composent de liquide et de cristaux mixtes; ainsi p. ex. le complexe n se compose du liquide n_1 et des cristaux mixtes n_2 etc. Des points à l'intérieur du triangle abt donnent des complexes, qui se composent du liquide t et des deux cristaux limites M_a et M_b; on peut donc considérer le liquide t comme saturé par les deux cristaux limites. En parlant dans la suite du triangle tba, je l'appellerai le triangle des trois phases LM_aM_b, pour bien faire voir qu'il représente l'équilibre entre un liquide L et les deux cristaux limites M_a et M_b.

Revenons maintenant à la fig. 14; nous avons déduit cette figure dans le cas où le cône est situé tout entier au-dessous de la surface ζ. Elevons maintenant la température; le cône se rapproche de plus en plus du manteau liquide et y devient tangent à une certaine température. Admettons que ce point de contact soit situé dans le plan limite BC; à une température un peu plus élevée encore, l'isotherme prendra une forme comme l'indique la fig. 15. On trouve dans cette figure,

outre les champs de la fig. 14, quatre nouveaux champs. En premier lieu le champ *Crt*, une partie de la projection du cône *C.L*; puis *Bmst*, une partie de la projection de la surface réglée *L.AB*; et *str*, la projection de cette partie là de la surface ζ, qui a la situation la plus basse. Nous avons encore le triangle *Ctm*: le plan de ce triangle touche le cône *C.AB* suivant la génératrice *Cm*, le cône *C.L* suivant *Ct*, la surface réglée *L.AB* suivant *mt* et la surface ζ au point *t*. Des points à l'intérieur du triangle *Ctm* font connaître des complexes, composés du liquide *t*, de la composante *C* et des cristaux mixtes de composition *m*; dans la suite j'appellerai ce triangle le triangle des trois phases *LCM*. Les liquides situés dans la partie *rst* ne sont pas saturés; ceux de la courbe *rt* peuvent être en équilibre avec le solide *C* et ceux de la courbe *st* avec des cristaux mixtes. On voit par la figure qu'à cette température une partie des cristaux mixtes, savoir de *B* à *m*, peuvent être en équilibre avec des liquides; les autres, auxquels appartiennent aussi les deux cristaux limites M_a et M_b, ne peuvent coexister qu'avec le solide *C*.

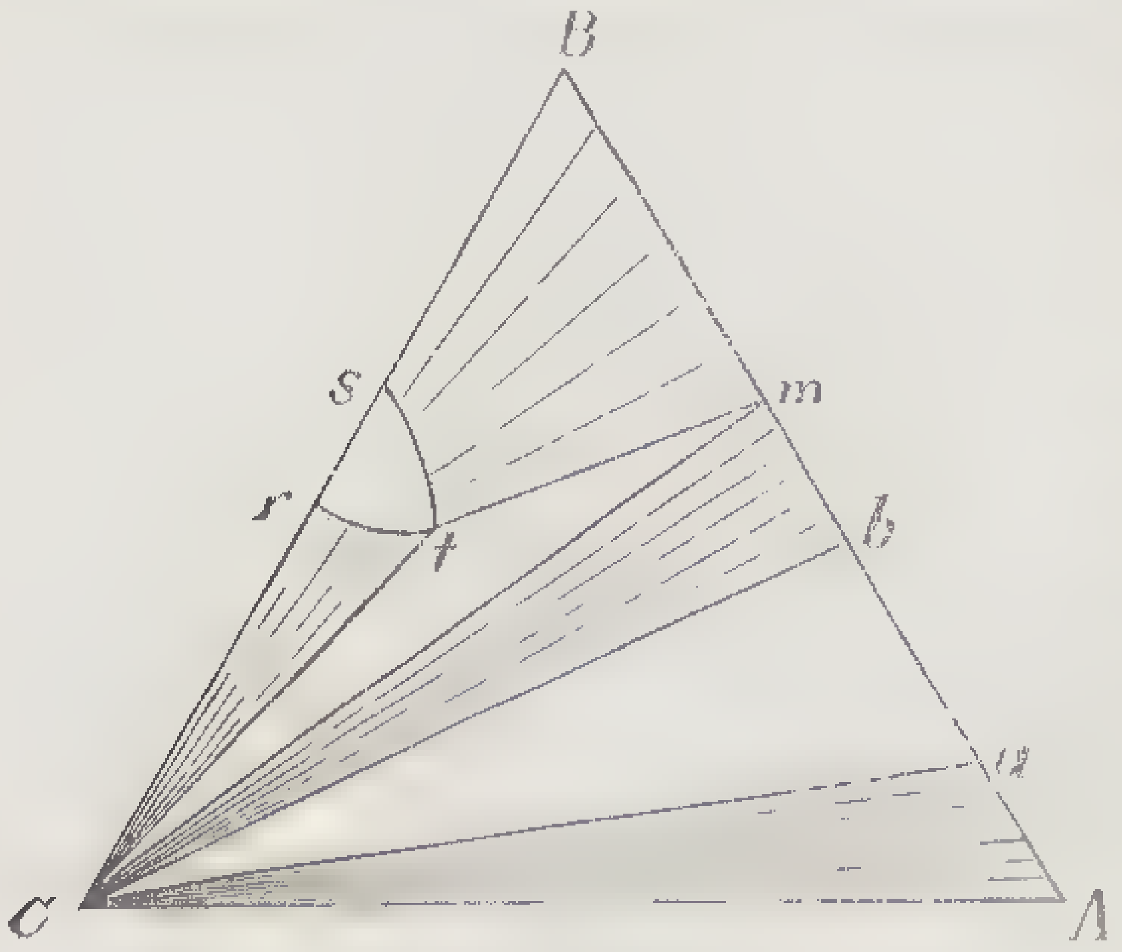


Fig. 15.

A cette température, le triangle est divisé en sept champs, qui subsistent quand la température s'élève, jusqu'à ce qu'il se produise quelque chose de nouveau; il va de soi, qu'à mesure que la température s'élève les champs changent de forme et de situation; c'est ainsi que les deux triangles *Ctm* et *Cab* se rapprochent l'un de l'autre.

Aux températures où les isothermes ont la forme de la fig. 15, le plan du triangle des trois phases CM_aM_b est tout entier au-dessous de la surface ζ; par élévation de température, ces deux surfaces se rapprochent de plus en plus et elles finissent par se toucher. La fig. 16 montre la forme des isothermes dans ces circonstances; *t* est la projection du point de contact. Le champ *Cmb* de la fig. 15 disparaît à cette température, et les deux triangles des trois phases se juxtaposent par un côté, ce qui donne naissance au quadrilatère *Cabt* de la fig. 16. A cette température le liquide peut être en équilibre avec trois phases solides, savoir *C* et les deux cristaux limites M_a et M_b. A cette température existe donc l'équilibre $L + C + M_a + M_b$; cette température

est donc bien déterminée; nous verrons plus tard que c'est une température de transformation dans le système ternaire.

Elevons maintenant la température au-dessus de la température de transformation, le plan bitangent au cône coupe alors la surface ζ, de sorte que, si nous nous bornons à considérer des phases stables, le triangle des trois phases CM_aM_b disparaît. On obtient alors pour les isothermes une forme comme le montre la fig. 17. Si nous ne considérons que les parties les plus basses des diverses surfaces, CAm est la projection du cône $C.AB$, Crv celle du cône $C.L$ et $mabBstv$ celle de la surface réglée $L.AB$. Il y a ensuite deux plans tangents, savoir Cmv, qui touche les cônes $C.AB$ et $C.L$ et la surface réglée $L.AB$, et abt qui est un plan doublement tangent à la surface réglée.

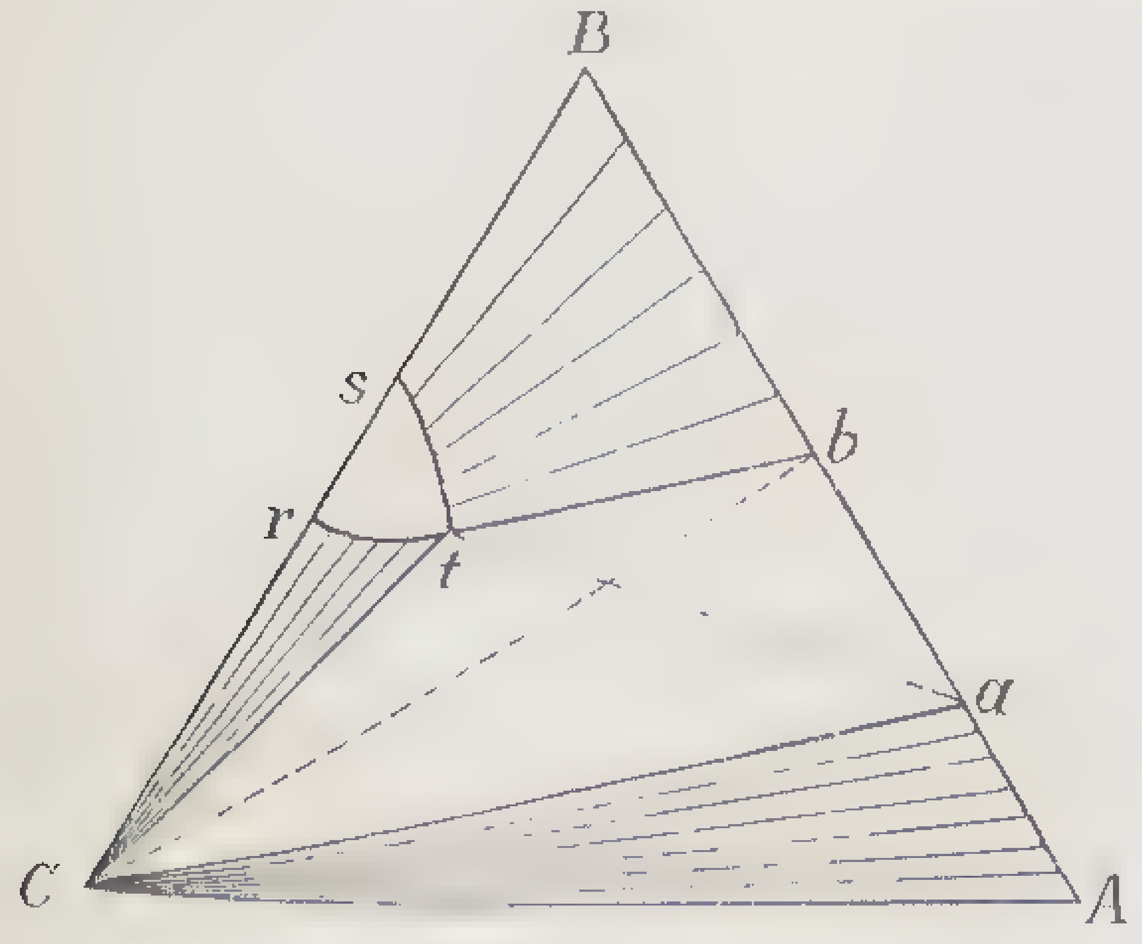


Fig. 16.

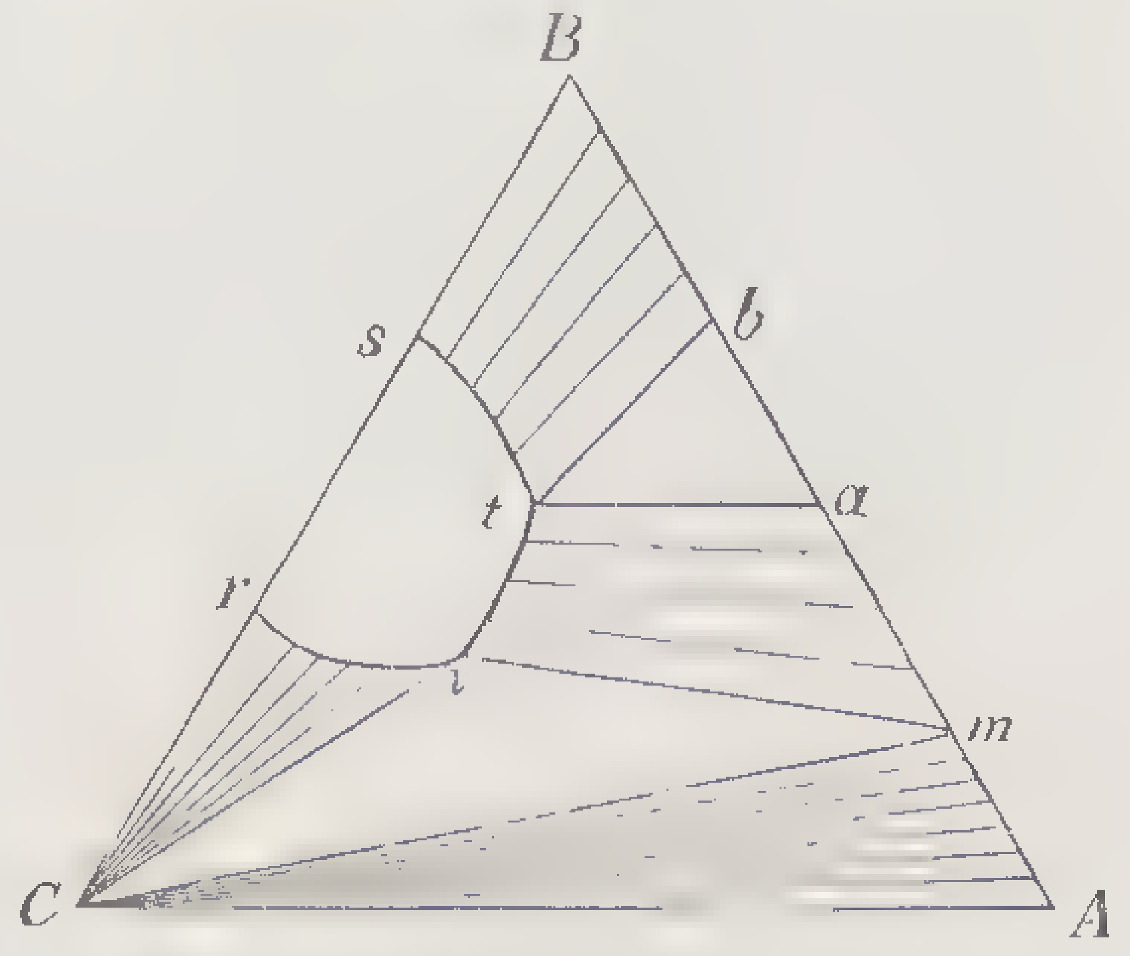


Fig. 17.

Comparons maintenant entr'elles les deux figures 15 et 17; la fig. 15 se rapporte à des températures inférieures au point de transformation, la fig. 17 à des températures supérieures. On voit dans les deux figures deux triangles de trois phases, mais ces triangles sont tout différents. Au-dessous de la température de transformation, les deux cristaux limites M_a et M_b peuvent être en équilibre avec le solide C; au-dessus de cette température ils sont en équilibre avec un liquide, savoir t (fig. 17). Aux deux températures on a encore des cristaux mixtes, de composition m, qui peuvent être en équilibre avec le solide C et avec un liquide. Mais la composition de ces cristaux mixtes est fort différente pour les deux températures; un peu au-dessous du point de transformation, elle est voisine de M_b, un peu au-dessus elle est voisine de M_a.

A la température de transformation même, on a le quadrilatère $Cabt$; ce quadrilatère est issu des deux triangles de la fig. 15, notamment par

leur juxtaposition suivant la diagonale *Cb*; si l'on partage le quadrilatère suivant la diagonale *ta*, on obtient les triangles de la fig. 17.

Si l'on songe que chaque triangle représente un système de trois phases, on voit qu'à cette température de transformation se produit la réaction

$$C + M_b \rightleftarrows M_a + L_t;$$

cela veut dire que, par élévation de température, un mélange du solide *C* et des cristaux limites M_b se transforme en cristaux mixtes M_a et solution. Il se produit donc une transformation de l'une espèce de cristaux mixtes dans l'autre; en même temps une des composantes disparaît et il se forme une solution.

Quand nous élevons davantage la température, diverses occurences sont possibles; je n'en considérerai que quelques-unes. Il se peut p. ex. que la fig. 17 soit uniquement modifiée par le fait, que la courbe *ts*, au lieu d'aboutir sur le côté *CB*, se termine en un point du côté *AB*. Mais il se peut aussi que le triangle des trois phases *abt* disparaisse d'abord; nous verrons plus tard de quelle manière cette disparition peut se produire. Une autre possibilité encore, c'est que le triangle *Cmv* disparaît d'abord; cela s'opère ainsi, que les deux points *m* et *v* viennent simultanément sur le côté *CA*; les rapports que l'on observe alors sont représentés fig. 18. Nous avons déjà considéré tantôt la surface réglée de cette figure;

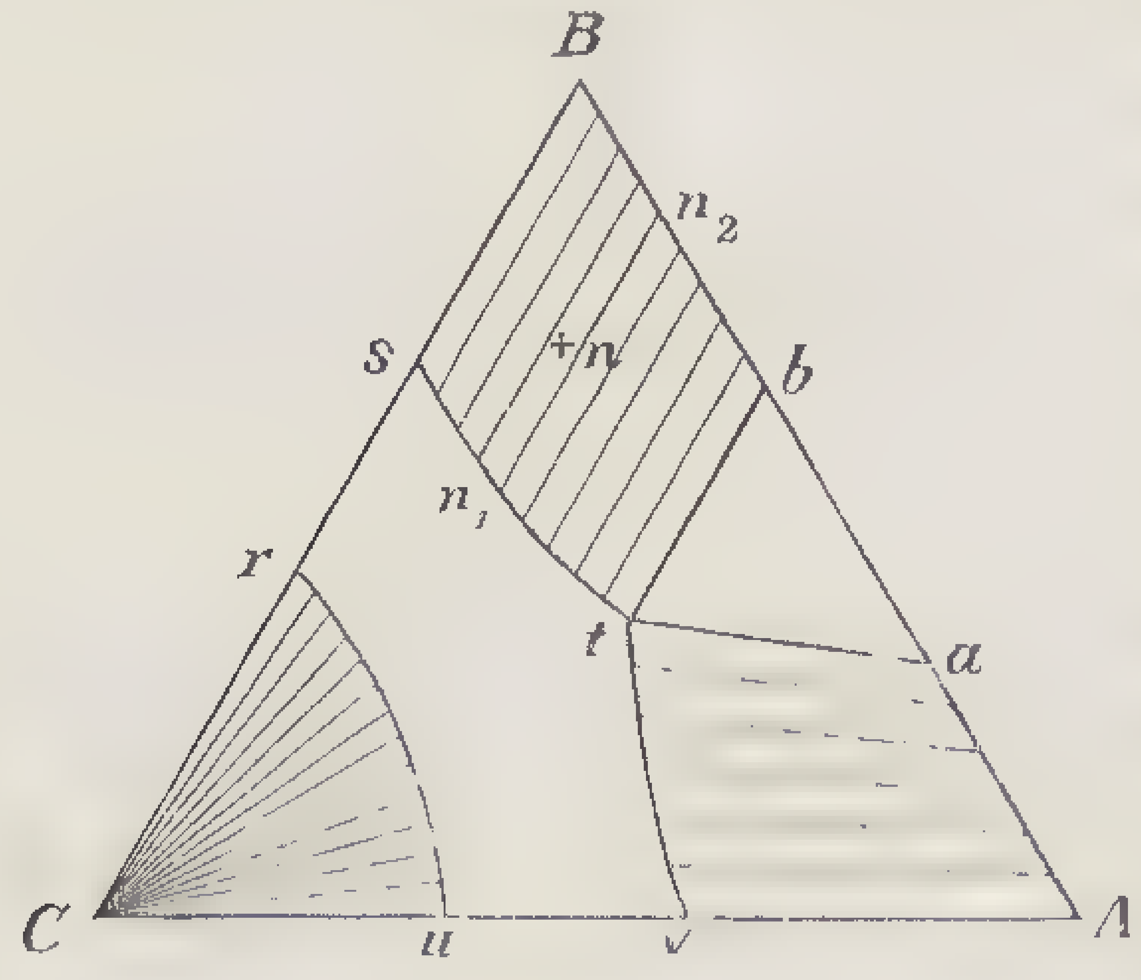


Fig. 18.

Cru est la projection du cône *C.L*. Les deux champs hétérogènes sont séparés maintenant par le champ homogène *stvur* et ils restent séparés quand la température s'élève. Les points de fusion des composantes déterminent évidemment lequel des deux champs hétérogènes disparaît le premier; mais je ne m'occuperai que de quelques-unes des transformations, que la surface réglée peut présenter.

En déduisant la surface réglée de la fig. 18, nous avons encore supposé jusqu'ici, que la courbe ζ des cristaux mixtes était située tout

entière au-dessous de la courbe limite, c. à d. que la courbe $A''B''$ de la fig. 13 était tout entière au-dessous de $A'B'$. A mesure que la température s'élève, les deux courbes se rapprochent l'une de l'autre; si l'on considère la droite bitangente $a''b''$, on voit qu'elle doit toucher la courbe $A'B'$ à une certaine température. Le point de contact peut être situé, ou non, entre les deux points a'' et b''; c'est le dernier cas qui est représenté dans la figure; le point de contact est t' et, ainsi que nous le verrons, les cristaux mixtes binaires AB appartiennent alors au type 4, c. à d. celui où la courbe de solidification binaire offre un point de transformation.

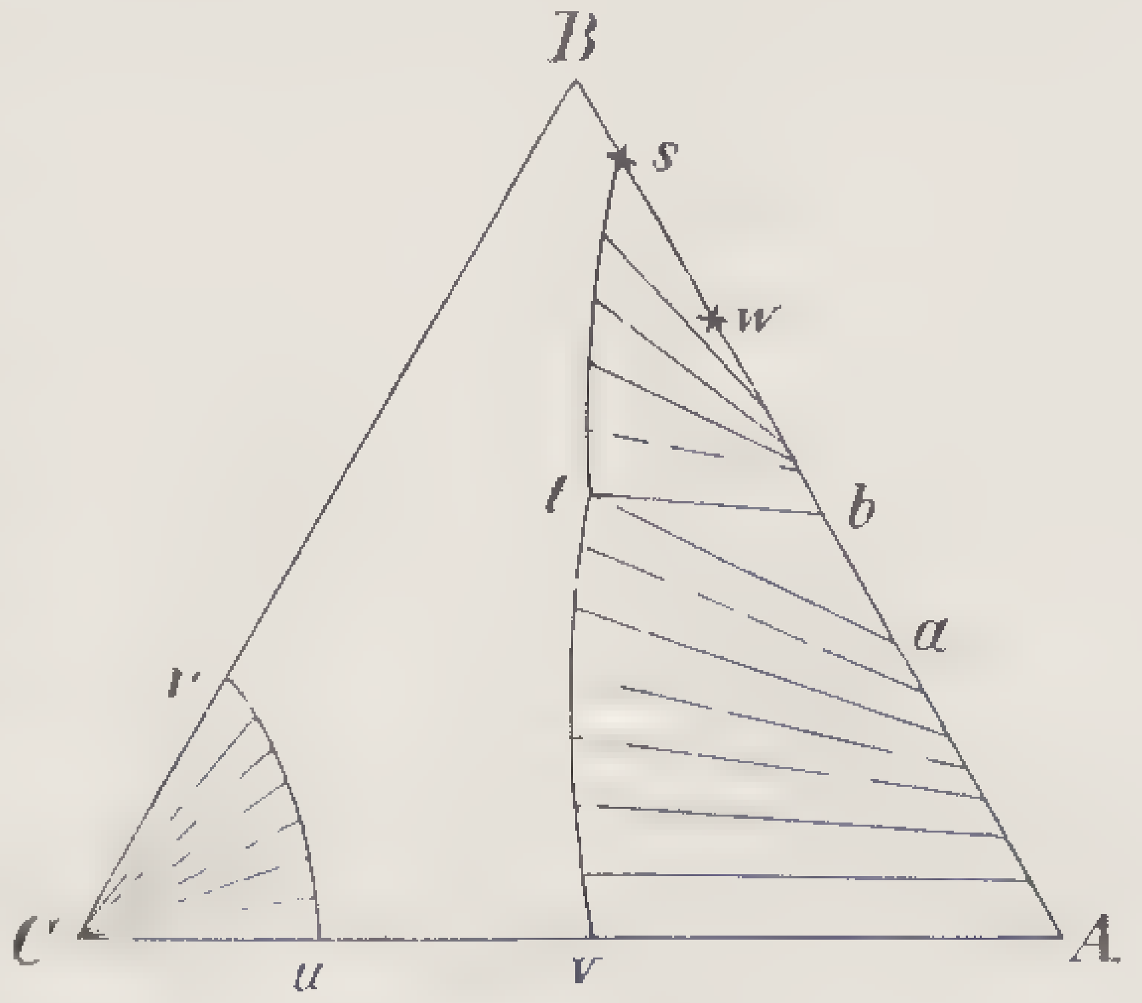


Fig. 19.

Considérons ce cas d'abord, et partons de cette hypothèse, que la courbe $A'B'$ de la fig. 13 soit encore au-dessous de $A''B''$. A mesure que la température s'élève, elles se rapprochent l'une de l'autre, et il arrivera un moment où les deux extrémités B' et B'' coïncident. Nous avons vu plus haut que, dans ce cas, la courbe ts de la fig. 18 doit passer par le sommet B; si l'on imagine que dans la fig. 18 le point s coïncide avec B, on a une représentation de l'isotherme pour cette température, qui est évidemment le point de fusion de la composante B.

Pour une température un peu plus élevée encore, les deux courbes $A'B'$ et $A''B''$ de la fig. 13 s'entrecoupent, et nous obtenons la fig. 19 comme projection de la surface réglée.

Tous les cristaux mixtes dont la composition est comprise entre A et M_a sont encore réalisables, mais de ceux compris entre M_b et B il ne peut exister qu'une portion, savoir de b à w. Les cristaux binaires w peuvent être en équilibre avec le liquide binaire s; le liquide t est encore une solution non-saturée des deux cristaux limites M_a et M_b.

Elevons maintenant la température jusqu'à ce que la courbe $A'B'$ touche la droite bitangente $a''b''$, en un point t'. Cette température est la température de transformation du système binaire AB; de la fig. 13 on déduit aisément, qu'à cette température se produit la réaction:

$$M_b \rightleftarrows M_a + L_t.$$

Les cristaux mixtes M_b disparaissent donc en donnant naissance aux autres cristaux mixtes M_a et à la solution t.

Considérons maintenant la surface réglée $L.AB$; aussi longtemps que $A'B'$ est plus élevé que $a''b''$, il est possible de mener un plan doublement tangent; mais, au moment du contact, le plan bitangent disparaît et est remplacé par la droite $a''b''t'$. La projection de la surface réglée est alors représentée en quelque sorte par la fig. 20. On peut se figurer qu'elle résulte de la fig. 19 par la coïncidence des côtés bt et at du triangle des trois phases avec le côté AB du triangle fondamental. Il résulte aussi de la considération de la fig. 13, que le point s coïncide avec t et w avec b. Maintenant comme aux températures plus basses, le liquide t peut encore être en équilibre avec les deux cristaux limites M_a et M_b; seulement, ce liquide n'est plus ternaire, mais binaire.

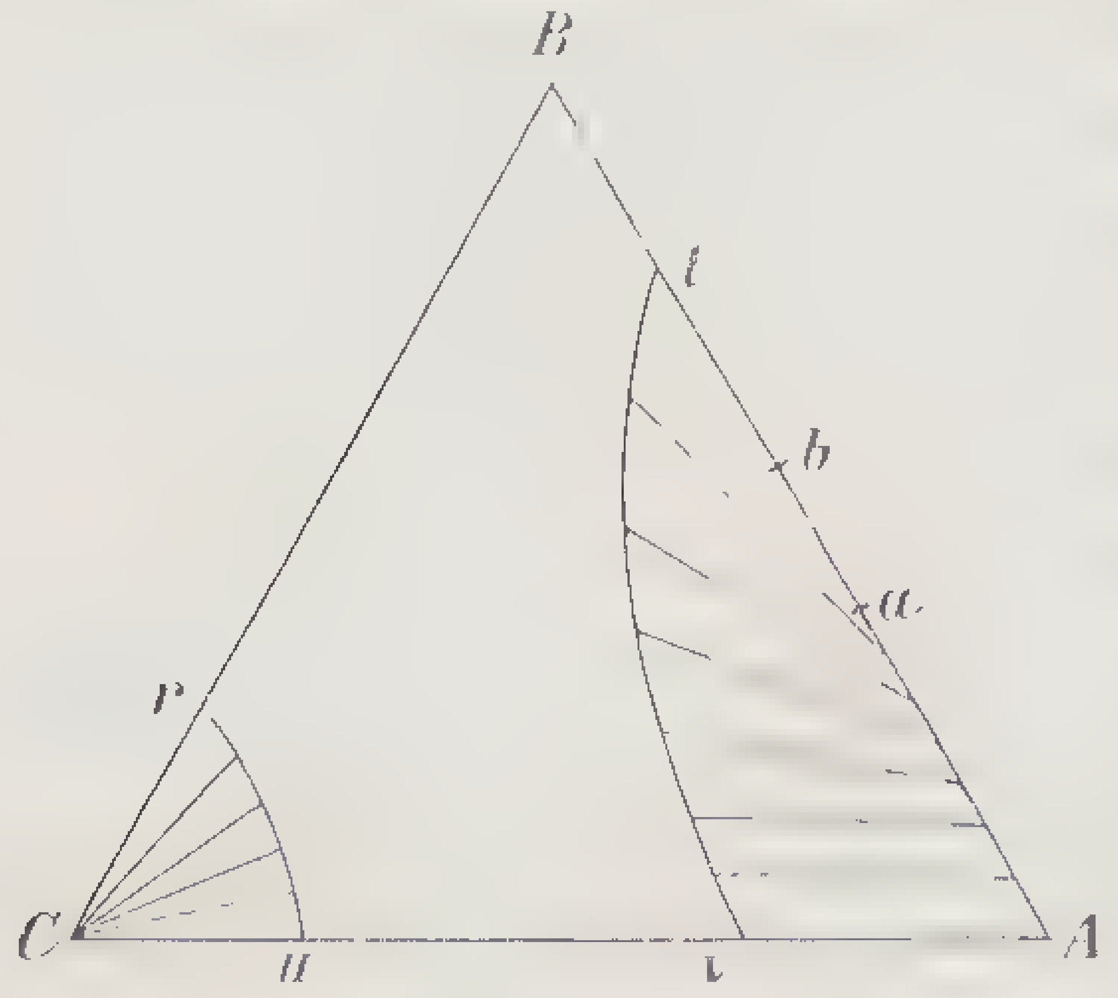


Fig. 20.

Quand nous élevons la température au point de lui faire dépasser quelque peu le point de transformation dans le système binaire, le point b de la fig. 20 disparaît, et la surface réglée prend la forme $Aatv$ de la fig. 20; toutefois, le point a ne représente plus un cristal mixte limite. Dans les états d'équilibre stable on ne trouve plus de cristaux limites, pas plus les cristaux M_a que M_b.

En déduisant les isothermes précédentes, nous avons admis que, des deux triangles de trois phases CML (triangle Cmv) et M_aM_bL (triangle abt), qui se présentent à la température à laquelle se rapporte la fig. 17, c'est le système CML qui disparaissait le premier. Or, il se peut tout aussi bien que le triangle abt ait déjà disparu quand l'autre Cmv existe encore. Quand la température eutectique du système CA est plus basse que la température de transformation du système AB, c'est le triangle Cvm qui disparaît le premier; mais, quand la température de transformation du système AB est inférieure à la température eutectique du système AC, c'est le triangle abt qui disparaît en premier lieu. Le lecteur n'a qu'à introduire lui-même les changements qui en sont la conséquence.

Dans les figg. 18, 19 et 20 on trouve encore toujours le cône *Cru*; quand c'est la composante *C* qui a le point de fusion le plus élevé, c'est évidemment la surface réglée qui disparaît la première, et il succèdera à la fig. 20 une autre qui n'offrira plus que le cône *Cru*; mais, si le point de fusion de *C* est plus bas que celui de *B*, la courbe *ru* de la fig. 19 fait défaut etc. J'abandonne au lecteur le soin d'apporter ces petits changements à la figure.

Nous avons déduit les isothermes des figg. 14 à 20 en partant des deux hypothèses suivantes:

a. il se présente une température de transformation dans le système ternaire;

b. il s'en présente une aussi dans le système binaire *AB* (type 4).

Admettons maintenant:

a. il se présente une température de transformation dans le système ternaire;

b. dans le système *AB* on rencontre un point eutectique (type 5).

Dans ces circonstances on obtient de nouveau une série d'isothermes comme dans les figg. 14 à 18; mais à cette dernière il en succède une nouvelle que je me propose de déduire à présent.

Quand il existe dans le système binaire une température eutectique, la courbe $A'B'$ de la fig. 13 doit toucher la droite bitangente $a''b''$ en un point compris entre a'' et b''. Nommons de nouveau ce point t' et sa projection t. Pour simplifier, nous supposerons d'ailleurs que le point A' est situé au-dessus de A'', et B au-dessus de B''. A cette température se produira la réaction:

$$M_a + M_b \rightleftarrows L_t.$$

Comme il n'existe plus de liquide, dans le système binaire, au-dessous de cette température, on a bien affaire à la température eutectique.

Construisons maintenant, dans la fig. 13, la surface réglée $L.AB$ et projetons la sur le plan du triangle; la configuration que l'on obtient ainsi est représentée par *stvAatbB* dans la fig. 21; les points a, t et b sont les projections des points a'', t'' et b''. Les deux cristaux limites M_a et M_b peuvent être en équilibre avec le liquide t; chaque cristal mixte de la portion bB peut être en équilibre avec un liquide de la courbe st, et chaque cristal de la portion aA avec un liquide de tv.

On peut se figurer aisément comment la fig. 21 résulte de 18. Il faut

notamment que, dans la fig. 18, le triangle *abt* disparaisse, et cette transformaton s'opère ainsi, que le point *t* du côté *ab* vient se placer entre *a* et *b*. C'est d'une façon analogue que la fig. 20 est issue de 19; toutefois, dans ce cas, le sommet *t* du triangle ne tombe pas entre les points *a* et *b*, mais à côté.

A des températures plus élevées encore, les deux parties de la surface réglée, qui se tiennent encore au point *t* dans la fig. 21, se détachent l'une de l'autre, de sorte que les deux courbes *st* et *vt* se séparent. On obtient alors trois champs hétérogènes, qui disparaissent l'un après l'autre à mesure que la température s'élève; le champ qui disparaît le premier est évidemment celui qui appartient à la composante avec le point de fusion le plus bas.

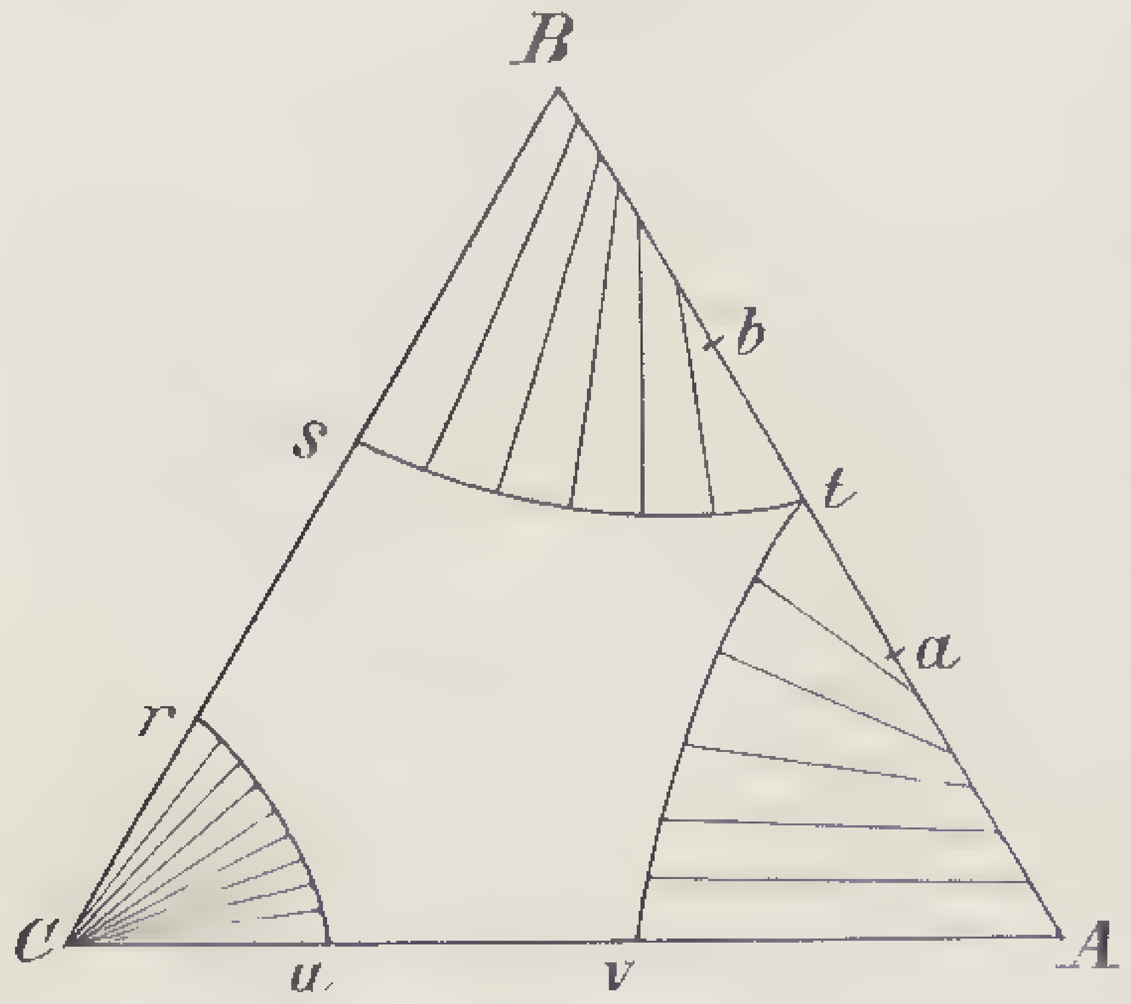


Fig. 21.

Dans ce qui précède, nous n'avons considéré que les formes les plus simples que les isothermes peuvent prendre; j'abandonne au lecteur l'examen des cas plus compliqués.

Type 6. Dans nos considérations précédentes nous avons toujours supposé, que les cristaux mixtes qui se déposent sont tous de même espèce. Supposons maintenant que les fontes se congèlent en deux espèces de cristaux. Cela veut dire que les substances A et B sont isodimorphes.

Admettons que A puisse cristalliser en deux états, que nous distinguerons par les indices α et β, donc dans les états A_α et A_β. La substance B aussi peut prendre les deux états solides B_α et B_β. Alors A_α et B_β peuvent former des cristaux mixtes, que j'appellerai les cristaux α; de même A_β et B_β forment des cristaux mixtes β.

Pour chaque espèce de cristaux mixtes il y a évidemment une courbe ζ; la courbe des cristaux α, je l'appellerai la courbe α et celle qui se rapporte aux cristaux mixtes β, la courbe β.

Supposons maintenant que la courbe α soit toute entière au-dessous de la courbe β. Alors les deux composantes et leurs cristaux mixtes n'existent que dans le seul état α, et si nous nous bornons à considérer les états stables, tout se passe comme si les deux substances A et B

étaient simplement isomorphes. On peut toutefois se figurer aussi que la courbe α soit la plus basse aux deux extrémités, mais que la courbe β soit inférieure en son milieu à la courbe α. Alors les deux substances se solidient dans l'état α, et les mélanges liquides voisins de A et B déposent aussi des cristaux mixtes α; mais entre deux limites se présentent des cristaux β. Comme les deux courbes α et β s'entrecoupent en deux points, on peut y mener deux tangentes doubles; il y a donc deux lacunes dans la série des cristaux mixtes.

Si nous considérons toutes les compositions entre A et B, nous avons d'abord des cristaux α, puis une lacune à laquelle succèdent des cristaux β; puis vient de nouveau une lacune et enfin encore une fois des cristaux α.

Il peut d'ailleurs se présenter un autre cas encore, savoir celui où les deux courbes s'entrecoupent en un seul point; notamment si nous admettons que du côté de A ce soit la courbe α qui a la position la plus basse et du côté de B la courbe β. Alors la composante A devient solide dans l'état A_α et B dans l'état B_β; les cristaux mixtes qui contiennent une forte proportion de A se déposent alors dans l'état α et ceux avec une forte proportion de B dans l'état β. Entre les deux existe évidemment une lacune.

Dans ce qui précède, nous avons distingué trois cas, suivant que les deux courbes ζ des cristaux mixtes ne présentent pas d'intersection, ou présentent un point d'intersection, ou deux. Dans la suite, je ne considérerai que le cas où il y a un seul point d'intersection; le lecteur déduira lui-même les isothermes pour les autres cas.

Si nous nous bornons à considérer des états stables, nous n'avons pas à nous occuper des deux courbes ζ dans toute leur étendue; la construction suivante suffit. Menons d'abord une tangente commune aux deux courbes; soit a'' le point de contact avec la courbe α et b'' le point de contact sur la courbe β. De a'' vers A s'étend la portion la plus basse de la courbe α, et de b'' vers B la portion la plus basse de la courbe β.

Supposons que dans la fig. 13 la portion $a''b''$ de la courbe $A''B''$ soit laissée de côté, et imaginons que $A''a''$ soit une portion de la courbe α, qui, prolongée, aboutirait en un point au-dessus de B''. Soit de même $B''b''$ la courbe β, dont le prolongement se terminerait en un point au-dessus de A''. On voit maintenant que la courbe des cristaux mixtes, pour autant qu'elle ne représente que des états stables, se compose de trois parties, savoir $B''b''$, $b''a''$ et $a''A''$, c. à d. des trois mêmes tronçons

que pour les types 4 et 5, que nous avons examinés ci-devant. La seule différence, c'est que dans les cas 4 et 5 les deux portions $a''A''$ et $B''b''$ font partie d'une même courbe, tandis qu'elles appartiennent à des courbes différentes dans le cas du type 6. Il en résulte que les deux cristaux limites M_a et M_b ne sont plus de même espèce; tous les cristaux mixtes entre A et M_a sont du type α et tous ceux entre B et M_b appartiennent à l'état β.

Si nous considérons encore la courbe limite $A'B'$, nous voyons de nouveau que son point de contact avec $a''b''$ peut être situé sur le prolongement de $a''b''$, comme cela est représenté fig. 13, ou entre a'' et b''. Dans le premier cas on rencontre une température de transformation, dans le second une température eutectique, conformément à ce que nous avons vu dans les cas des types 4 et 5.

On reconnaît ainsi que les isothermes du type 6 sont données par les mêmes figures que pour les types 4 et 5. Il ne pourra se présenter une différence que dans les parties moins stables, sur lesquelles je reviendrai tantôt.

Nous avons déduit maintenant toute une série d'isothermes, dans le cas où les cristaux mixtes du système binaire AB appartiennent à l'un des types 4, 5 ou 6. On peut cependant observer une autre série encore, ce dont on se convainct aisément, quand on considère encore une fois la fig. 14. Cette figure fait notamment connaître les états d'équilibre à des températures où les liquides n'existent pas encore; le cône $C.AB$ est encore tout entier au-dessous de la surface ζ.

Quand on élève la température, il arrive un moment où le cône et la surface ζ se touchent. Dans nos déductions précédentes, nous avons supposé que le point de contact se présente dans un des plans limites, savoir BC. Il y a pourtant d'autres possibilités, et c'est l'une d'elles que je me propose d'examiner de plus près. On peut notamment mener un plan doublement tangent au cône, et dans ce plan est situé un triangle, que nous avons appelé le triangle des trois phases CM_aM_b. Admettons maintenant que la surface touche le plan bitangent en un point à l'intérieur du triangle des trois phases. Soit d (fig. 14) la projection de ce point de contact. Quand on élève la température encore un peu, le plan bitangent coupe la surface ζ, et on obtient une isotherme, comme la représente la fig. 22.

Les deux triangles CAr et CBs sont des projections du cône $C.AB$;

Cuv est celle du cône $C\,L$ et *sutvrs* celle de la surface réglée $L\,.\,AB$. On a ensuite trois triangles de trois phases, savoir *Cus*, *Cvr* et *abt*; le premier donne le système $C + L_u + M_s$, le second $C + L_v + M_r$ et le troisième le système $M_a + M_b + L_t$. On reconnaît facilement comment la fig. 22 provient de la fig. 14. Imaginons que nous ayons tracé, dans la fig. 14, les droites *Cd*, *bd* et *ad* qui divisent le grand triangle *Cab* et trois triangles plus petits. Quand la température s'élève, ces triangles se séparent et ainsi prend naissance la fig. 22. Inversement, on revient de la fig. 22 à la fig. 14, quand les trois triangles se réunissent. Alors les trois points *u*, *v* et *t* coïncident; de même *b* se confond avec *s* et *a* avec *r*.

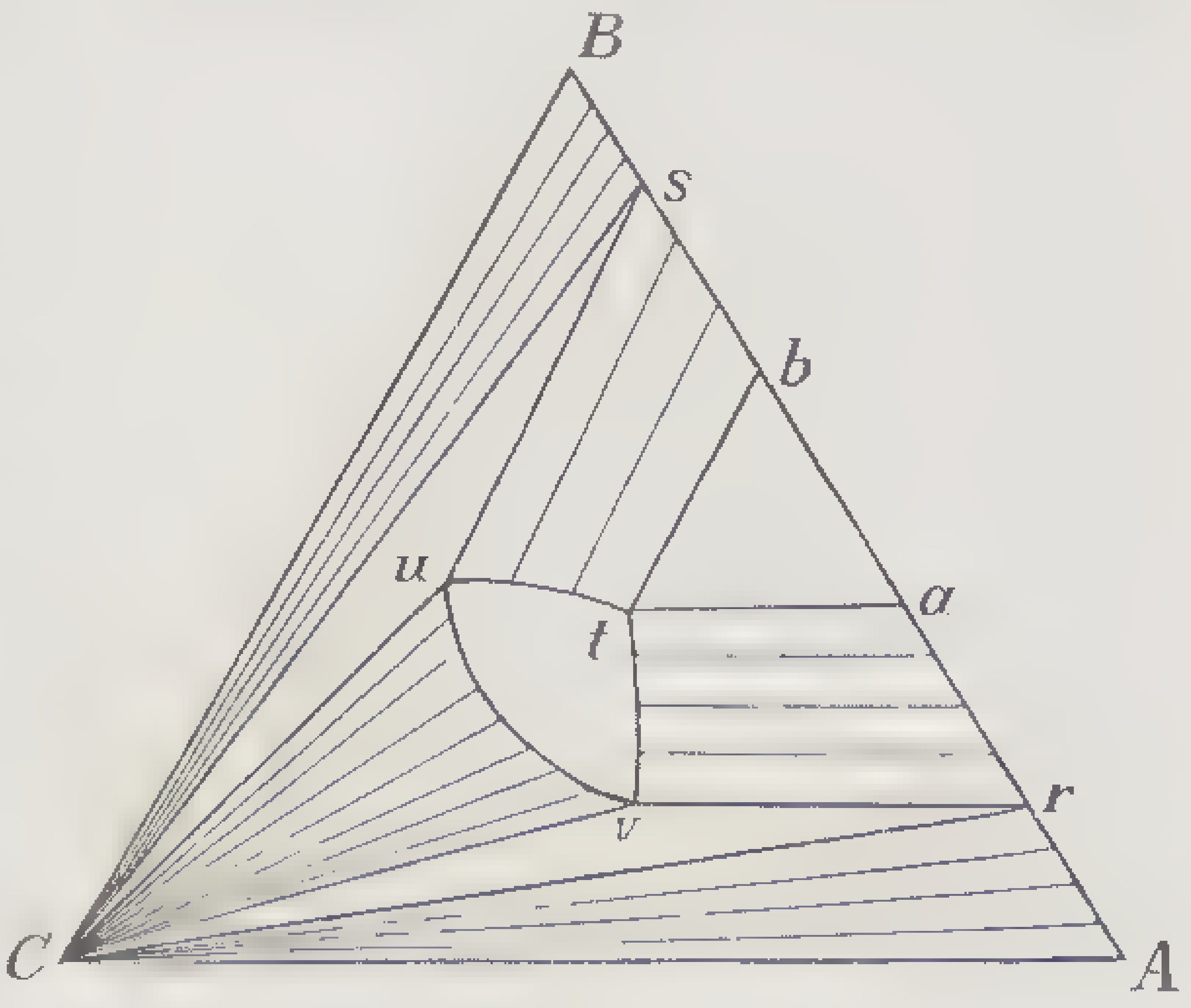


Fig. 22.

On se convainct aussi aisément que la température, à laquelle ce contact se produit, est la température eutectique du système ternaire. Il résulte des figg. 14 et 22 qu'il s'y opère la réaction:

$$C + M_a + M_b \rightleftarrows L.$$

Au-dessous de cette température on n'a que l'équilibre $C + M_a + M_b$; au-dessus trois équilibres sont possibles, savoir $C + M_a + L$, $C + M_b + L$ et $M_a + M_b + L$, qui sont donnés par les trois triangles de trois phases de la fig. 22.

La forme que prennent les isothermes, quand la température s'élève davantage, dépend évidemment des points de fusion des composantes, des températures eutectiques des systèmes binaires *AC* et *BC*, et aussi de la température de transformation ou eutectique des cristaux mixtes; ainsi p. ex. il se peut que le triangle *abt* disparaisse le premier. Mais cette disparition peut encore se produire de deux manières: il se peut notamment que le point *t* tombe entre *a* et *b*, comme dans la fig. 21 (type 5), ou bien les circonstances peuvent être celles de la fig. 20 (type 4).

Du reste, il se peut aussi qu'un des autres triangles disparaisse d'abord; si c'est p. ex. le triangle *Cus* qui disparaît le premier, on obtient une isotherme comme celle de la fig. 17, et l'élévation de température peut donner les autres que nous en avons déduites.

Mais je laisse au lecteur le soin de compléter ces développements.

De toutes ces isothermes que nous venons de déduire, il y en a peu que l'expérience ait fait connaître; nous ne connaissons d'exemples que de la fig. 18.

Dans le système $KClO^3—TlClO^3—H^2O$[1]), on observe à 10° une isotherme représentée par la fig. 18; ici C représente l'eau, et la courbe *ru* doit évidemment être laissée de côté. Les deux mélanges limites M_a et M_b contiennent, à cette température, 36,30 et 97,93 % de $KClO^3$. Par refroidissement au dessus de 0°, la courbe *ru* apparaît, notamment comme courbe de glace.

Dans le système $AgNO^3—NaNO^3—H^2O$, on observe aussi une courbe *stv* comme dans la fig. 18. M. Hissink [2]) a fait l'étude de ce système; mais il s'est servi comme dissolvant d'un mélange d'eau et d'alcool au lieu d'eau pure.

M. Reinders [3]) a également trouvé un exemple de la courbe *stv* dans le système $HgBr^2—HgJ^2$—acétone; à 25° les deux cristaux limites contiennent 5,0 et 17,6 % $HgBr^2$.

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, l'existence d'une courbe *stv*, comme dans la fig. 18, ne permet pas encore de décider, si les deux substances A et B sont isomorphes, avec une lacune dans la série des cristaux mixtes, ou isodimorphes; cette question doit évidemment être résolue d'une toute autre manière. Dans les deux cas, on trouve la même courbe; il y a bien une différence, mais celle-ci n'apparaît que dans les parties peu stables et instables, que l'on obtient quand on prolonge au-delà de t les deux branches *st* et *vt*. C'est la forme de ces parties que je me propose d'examiner à présent.

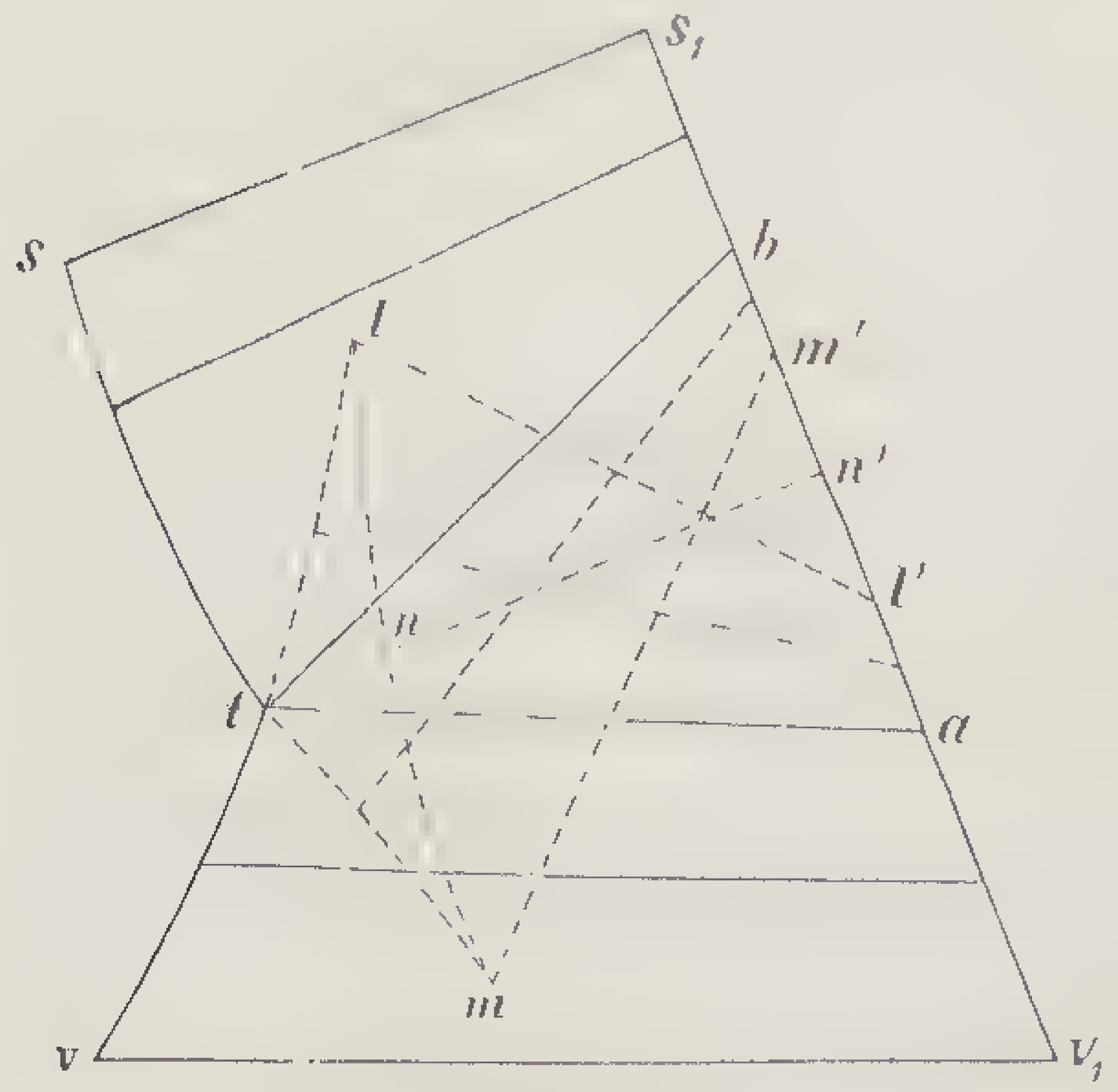


Fig. 23.

Admettons d'abord que les cristaux mixtes soient isomorphes avec

[1]) Bakhuis Roozeboom, ces *Archives*, 26, 171, 1893.
[2]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 32, 537, 1900.
[3]) *Ibidem*, 32, 517, 1900.

une lacune; la courbe des cristaux mixtes offre alors une partie concave vers le bas, comme la courbe $A''a''b''B''$ de la fig. 13. Imaginons maintenant que nous menions une tangente en chaque point de cette courbe, et par chaque tangente un plan touchant la surface ζ. On reconnaît aisément que la projection de la courbe de contact présente l'allure de la courbe $v\,t\,l\,m\,t\,s$ de la fig. 23; st et vt sont les mêmes que dans la fig. 18.

M. Roozeboom a déjà fait remarquer antérieurement que les deux branches st et vt peuvent être prolongées au-delà du point t; mais il n'a pas pénétré plus profondément dans cette question.

Pour déterminer exactement cette forme, nous prendrons un point de la courbe de contact comme origine des coordonnées, et nous prendrons comme axe des x la génératrice passant par ce point. L'axe des y, nous le choisirons dans le plan de contact, et perpendiculairement à l'axe des x; enfin la normale au point de contact sera l'axe des z.

Soit v (fig. 13) la projection de l'origine; alors vv' est celle de l'axe des x. Mettons l'équation de la surface ζ sous la forme:

$$z = \zeta(x, y); \tag{1}$$

soient encore

$$z = \Phi(x, y) \quad \text{et} \quad z = ax + by - al \tag{2}$$

les équations de la courbe $A''a''b''B''$ de la fig. 13. Prenons maintenant un point xyz sur la surface ζ et un autre sur la courbe. L'équation de la courbe de contact est

$$Z = X\frac{\partial z}{\partial x} + Y\frac{\partial z}{\partial y} + z - x\frac{\partial z}{\partial x} - y\frac{\partial z}{\partial y}, \tag{3}$$

et celles de la tangente à la courbe sont:

$$Z = Y\frac{\partial z_1}{\partial x_1} + z_1 - y_1\frac{\partial z_1}{\partial y_1}, \tag{4}$$

$$Z = aX + bY - al. \tag{5}$$

Comme la tangente (4, 5) doit être située dans le plan de contact (3), nous avons

$$\left(a - \frac{\partial z}{\partial x}\right)\frac{\partial z_1}{\partial x_1} = a\frac{\partial z}{\partial y} - b\frac{\partial z}{\partial x} \tag{6}$$

$$\left(a - \frac{\partial z}{\partial x}\right)\left(z_1 - y_1 \frac{\partial z_1}{\partial y_1}\right) = a\left(l \frac{\partial z}{\partial x} + R\right), \tag{7}$$

où

$$R = z - x \frac{\partial z}{\partial x} - y \frac{\partial z}{\partial y}.$$

Admettons maintenant que les deux points considérés soient tout près de l'axe des x, de sorte que x, y, z, $x_1 - l$, y_1 et z_1 sont infiniment petits. Alors

$$\left.\begin{aligned}
z &= {}^1/_2\, rx^2 + sxy + {}^1/_2\, ty^2 + \ldots\ldots, \\
\frac{\partial z}{\partial x} &= rx + sy + \ldots\ldots, \\
\frac{\partial z}{\partial y} &= sx + ty + \ldots\ldots, \\
R = z - x\frac{\partial z}{\partial x} - y\frac{\partial z}{\partial y} &= -\, {}^1/_2\, rx^2 - sxy - {}^1/_2\, ty^2 \ldots\ldots, \\
z_1 &= {}^1/_2\, r_1 {y_1}^2 + {}^1/_6\, \mu_1 {y_1}^3 + \ldots\ldots, \\
\frac{\partial z_1}{\partial y_1} &= r_1 y_1 + {}^1/_2\, \mu_1 {y_1}^2 + \ldots\ldots, \\
z_1 - y_1 \frac{\partial z_1}{\partial y_1} &= -\, {}^1/_2\, r_1 {y_1}^2 - {}^1/_3\, \mu_1 {y_1}^3 - \ldots\ldots
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Si nous nous arrêtons aux termes du premier ordre, il résulte de (7):

$$\frac{\partial z}{\partial x} = 0, \tag{9}$$

et nous tirons de (6):

$$\frac{\partial z}{\partial y} = \frac{\partial z_1}{\partial y_1}. \tag{10}$$

En vertu des équations (8), les équations (9) et (10) peuvent s'écrire

$$\begin{aligned} rx + sy &= 0 \\ sx + ty &= r_1 y_1. \end{aligned}$$

Si l'on résout ces deux équations par rapport à y, il vient

$$y = \frac{rr_1}{f}\, y_1, \tag{11}$$

où

$$f = r\,t - s^2.$$

Puisque la surface ζ est convexe-convexe vers le bas en chacun de ses points, r et f sont positifs; mais r_1 peut être positif ou négatif. Si le point de contact est situé sur la portion de la courbe $A''a''b''B''$ de la fig. 13, qui est convexe vers le bas, r_1 est positif; mais s'il est situé sur la portion concave vers le bas, r_1 est négatif. Or, il résulte de (11) que y et y_1 ont le même signe quand r_1 est positif; ils sont de signes contraires quand r_1 est négatif. On peut déduire de là les circonstances suivantes. Soient $v'al'm'bs'$ (fig. 23) la projection de la courbe $A''a''b''B''$ de la fig. 13 sur le plan du triangle, et $vtlmts$ celle de la courbe de contact, située sur la surface ζ. Les points a et b sont les projections des points a'' et b'' de la fig. 23, et l' et m' sont les projections des points d'inflexion qui, dans la fig. 23, séparent la portion concave de la courbe de la partie convexe. Si l'on se déplace, dans la fig. 23, de v' vers s', r_1 est positif jusqu'en l', mais négatif de l' jusqu'à m', et puis de nouveau positif. Il résulte de là que la position des lignes de conjugaison doit être celle que nous avons représentée dans la figure. Il résulte notamment de (11) que, pour des valeurs positives de r, y et y_1 ont le même signe; si nous prenons p. ex. ta pour axe des x, nous voyons que, en choisissant sur al' l'un des points de contact d'un nouveau plan, l'autre point de contact doit être situé du même côté de ta, donc quelque part sur tl. Aussi longtemps qu'un des points de contact est situé sur $v'l'$ ou sur $m's'$, les deux points de contact se déplacent donc dans le même sens. Mais, quand un des points de contact est situé entre l' et m', il résulte de l'équation (11) que les deux points de contact se déplacent en sens opposé. Quand l'un des points de contact de la fig. 11 se déplace p. ex. de u' vers m', l'autre va en sens contraire, notamment vers m.

Nous avons encore à examiner quelle doit être la forme de la courbe aux points l et m. Prenons un de ces points, p. ex. m, comme origine d'un système de coordonnées, de sorte que mm' est la projection de l'axe des x.

Nous partons de nouveau des équations (6) et (7), qui sont applicables en tout point de contact. Comme $r_1 = 0$ au point m', nous avons maintenant:

$$\frac{\partial z_1}{\partial y_1} = {}^1/_2\, \mu_1 y_1{}^2 + \ldots\ldots \quad \text{et} \quad z_1 - y_1 \frac{\partial z_1}{\partial y_1} = -\, {}^1/_3\, \mu_1 y_1{}^3 - \ldots\ldots$$

Si nous substituons ces valeurs dans (6) et (7) nous trouvons, par élimination de y_1:

$$^9/_8\,\mu_1\,a\left[a\left(l\frac{\partial z}{\partial x}+R\right)^2-\frac{\partial z}{\partial x}\left(l\frac{\partial z}{\partial x}+R\right)^2\right]=\left(a\frac{\partial z}{\partial y}-b\frac{\partial z}{\partial x}\right)^3. \quad (12)$$

Substituant dans cette équation la valeur de $\frac{\partial z}{\partial x}$ tirée de (8), on trouve:

$$(rx+sy)^2 = T^{(3)} + T^{(4)} + T^{(5)}, \quad (13)$$

où $T^{(3)}$, $T^{(4)}$ et $T^{(5)}$ représentent les termes du troisième, du quatrième et du cinquième ordre.

Prenons maintenant un nouveau système de coordonnées, où la droite $rx+sy$ est l'axe des x. Ce nouvel axe forme avec le précédent un angle α, déterminé par

$$tg\,\alpha = \frac{r}{s}.$$

L'équation (13) devient alors:

$$Y^2 = p_1 Y^3 + p_2 Y^2 X + p_3 Y X^2 + p_4 X^3 + T^{(4)} + T^{(5)}, \quad (14)$$

où la valeur des termes $T^{(4)}$ et $T^{(5)}$ est autre que dans (13).

Nous nous demandons à présent quelles sont les valeurs infiniment petites de X et Y qui satisfont à l'équation (14). Nous trouvons:

$$Y^2 = p_4 X^3.$$

Cette courbe se compose de deux branches, qui touchent toutes deux l'axe des X à l'origine, et qui sont situées de part et d'autre de cet axe. Il résulte donc de là que, dans la fig. 23, la courbe présente en l et en m un point de rebroussement.

Dans le cas de cristaux mixtes isodimorphes les circonstances sont tout autres. Nous avons vu que la courbe *tsv* de la fig. 18 existe aussi dans le cas de cristaux mixtes isodimorphes; mais nous avons dessiné le prolongement de cette courbe, au-delà du point t, d'une toute autre manière. Pour les cristaux isodimorphes, *vt* et *st* sont deux courbes distinctes, qui s'étendent toutes deux au-delà du point t. La courbe *vt* s'arrête quelque part en un point du côté CB (fig. 18), entre s et B, et la courbe *st* aboutit en un point de CA, quelque part entre v et A. La courbe *mnl* de la fig. 23 a donc disparu.

D. Les courbes de solidification ternaires.

Maintenant que nous avons déduit quelques isothermes, nous allons examiner de plus près la forme des courbes de solidification ternaires.

Si nous admettons que les fontes ternaires ne laissent déposer que des cristaux mixtes binaires, nous pouvons encore distinguer divers cas. Dans nos déductions précédentes des isothermes, nous avons basé la classification sur la nature des cristaux mixtes et sur la forme des courbes de solidification binaires.

A présent je désire effectuer une division en types, d'après la nature des cristaux mixtes et la forme des courbes de solidification *ternaires*.

Cristaux isomorphes.

Les fontes ternaires se solidifient en une série continue de cristaux mixtes binaires de même espèce. Il n'existe alors *qu'une seule* courbe de solidification ternaire, mais on a à distinguer trois types, savoir:

Type a. La courbe de solidification ternaire ne présente ni maximum, ni minimum de température.

Type b. La courbe de solidification ternaire présente un maximum de température.

Type c. La courbe de solidification ternaire présente un minimum de température.

Les fontes ternaires se solidifient en une série de cristaux mixtes binaires de même espèce, mais avec une lacune. On observe alors trois courbes de solidification ternaires, qui concourent en un point. On en distingue *deux* types, savoir:

Type d. Le point d'intersection des trois courbes est un point de transformation.

Type e. Le point d'intersection des trois courbes est un point eutectique.

Cristaux isodimorphes.

Les fontes ternaires se solidifient en deux espèces de cristaux mixtes binaires. Il existe alors trois courbes de solidification ternaires, qui concourent en un point. Deux cas peuvent se présenter:

Type f. Le point d'intersection des trois courbes est un point de transformation.

Type g. Le point d'intersection des trois courbes est un point eutectique.

A présent nous allons déduire, à l'aide de la surface ζ, la forme des divers types de courbes de solidification ternaires. Prenons d'abord le cas où les fontes ternaires se solidifient en une série continue de cristaux mixtes binaires, de même espèce. Le cône $C.AB$ est donc convexe en chacun de ses points, et nous prendrons d'abord une température suffisamment basse, pour que le cône soit situé tout entier au-dessous de la surface ζ. Par élévation de température, il arrive un moment où le cône et la surface ζ se touchent; ce contact peut se produire de trois façons tout à fait différentes, qui correspondent aux types a, b et c de la solidification.

Type a. Admettons que le premier contact ait lieu en un point du plan limite BC, et soit p (fig. 24) la projection de ce point. A une température plus élevée il y a intersection, suivant une courbe qui aboutit d'abord en deux points du plan limite CB; on reconnaît aisément qu'il existe alors un plan doublement tangent, tangent notamment au cône $C.AB$ et à la surface ζ. Ce plan contient un triangle $C\,M\,L$; C est la composante, M est le point où l'intersection de ce plan avec le plan limite AB touche la courbe ζ des cristaux mixtes; le point L est le point de contact du plan et de la surface ζ. Le triangle est donc le triangle des trois phases CML. Quand la température s'élève, le triangle change de position, mais le point C reste sur la ligne limite. Le point M se déplace dans le plan limite AB et le point L reste quelque part au-dessus du triangle. Si nous projetons sur le triangle le lieu géométrique du point L, sa projection doit décrire une certaine courbe; cette courbe fait connaître les compositions des solutions, qui peuvent être en équilibre avec la composante C et avec les cristaux mixtes. On reconnaît aisément, par ce qui précède, que les cristaux mixtes changent aussi de composition; il est donc question aussi d'un lieu géométrique du point M; mais cette ligne se confond avec le côté AB. Je ne considérerai dans la

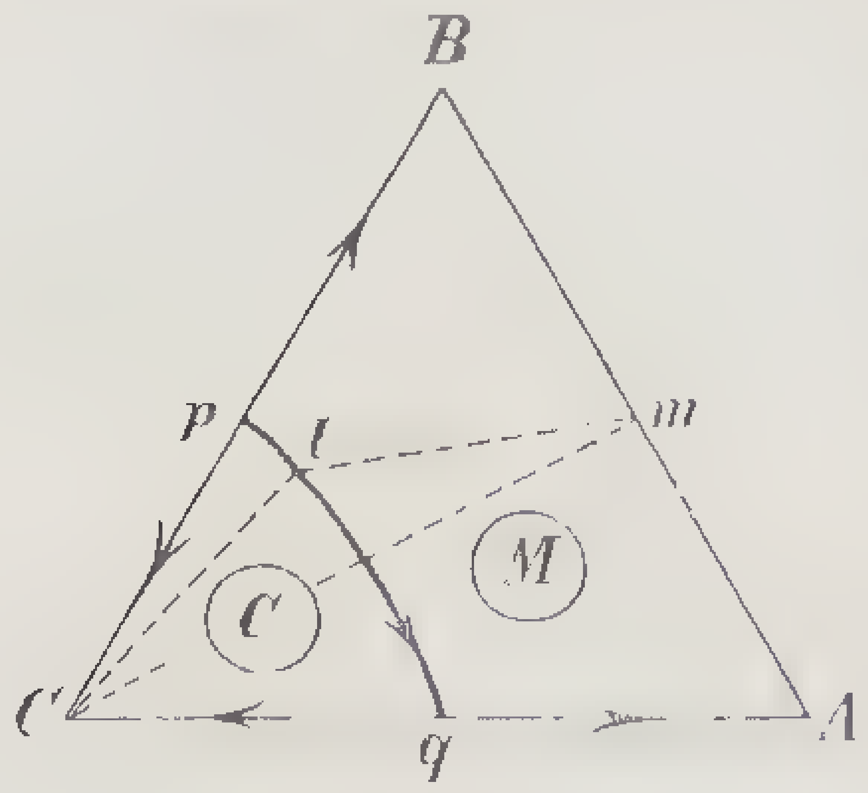


Fig. 24.

suite que les compositions des liquides; le lecteur trouvera lui-même celles des cristaux mixtes, qui peuvent être en équilibre avec ces liquides.

Nous avons vu maintenant, qu'à une certaine température le cône $C.AB$ touche la surface ζ en un point, dans le plan limite BC, et qu'à une température plus élevée apparaît le triangle des trois phases CML. Soit Clm la projection de ce triangle; on voit facilement que le point l doit tomber entre les deux droites CB et Cm. A mesure que la température s'élève, les deux points l et m se déplacent vers CA, et, quand le cône $C.AB$ touche pour la seconde fois la surface ζ en un point, situé maintenant dans le plan limite AC, le point l coïncide avec q et m avec A.

Ainsi donc, quand la température s'élève, le liquide l parcourt la courbe plq, qui est une courbe de solidification ternaire; elle fait notamment connaître les liquides du système $C + M + L$; les lettres C et M, entourées d'un petit cercle dans la fig. 24, indiquent que dans les champs correspondants se déposent la composante C ou des cristaux mixtes.

La courbe plq commence donc au point p; c'est le point eutectique du système binaire CB; elle aboutit au point eutectique q du système AC. Nous avons donc admis que la température eutectique des substances B et C est plus basse que celle des substances A et C. Les flèches de la fig. 24 font connaître la direction dans laquelle les températures s'élèvent, et non, comme plus haut, celle dans laquelle le liquide change de composition pendant la solidification. Comme il peut se présenter sur AB diverses circonstances, je n'y ai pas marqué de flèches; le système binaire peut notamment appartenir à un des types 1, 2 ou 3. Supposons que AB appartienne au type 1; alors la température monte, dans le système binaire, de A vers B ou de B vers A, suivant que c'est A ou B dont le point de fusion est le plus bas. Mais il peut arriver aussi que la courbe de solidification binaire AB présente un maximum; il faut alors que la température s'élève de A et B vers m, m indiquant ce maximum; inversement, si m indique un minimum de température, c. à d. si la courbe de solidification binaire appartient au type 3, la température s'abaisse dans le même sens.

Type b. Dans la fig. 25, prq représente la courbe de solidification ternaire, dans le cas où il y a un maximum de température; p et q sont de nouveau des points eutectiques; r est le point où la température est un maximum.

Cette courbe, on peut la déduire d'une façon analogue à la courbe

précédente. Supposons d'abord que le cône $C.AB$ soit tout à fait au-dessous de la surface ζ; quand la température s'élève, il apparaît d'abord un point de contact dans un des plans limites, puis un second dans l'autre, et il se forme ainsi deux triangles de trois phases. De part et d'autre, le cône coupe la surface ζ; au centre il est encore situé le plus bas. Quand la température s'élève davantage, les deux courbes d'intersection se rapprochent l'une de l'autre. et la portion du cône située au-dessous de la surface ζ se réduit de plus en plus. Au maximum de température, on a un nouveau contact; toutes les génératrices du cône coupent la surface ζ; il n'y en a qu'une qui la touche en un point, notamment celle dont la projection passe par r. Les deux triangles de trois phases, qui correspondent à ce point, se réduisent à cette droite Cr. Il en résulte que la composition des cristaux mixtes qui se déposent au maximum de température est donnée par le point d'intersection de la droite Cr avec le côté AB.

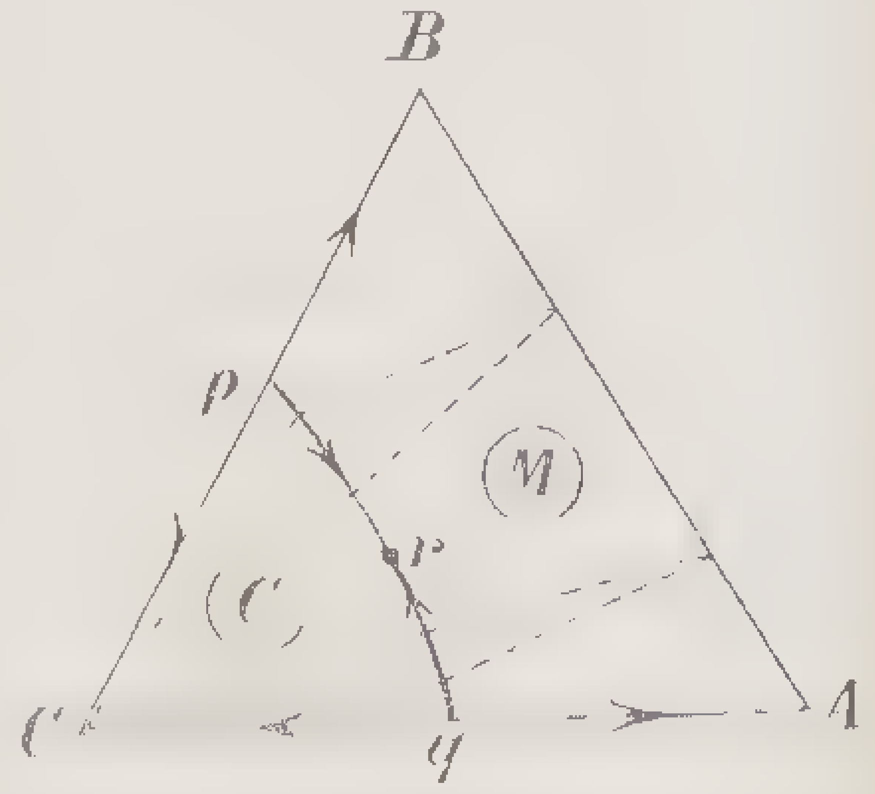


Fig. 25.

J'ai dessiné dans la figure deux triangles de trois phases qui se rapportent à une même température; il résulte de la considération de la surface ζ et du cône, que leur situation doit être telle que le représente la figure.

Si l'on veut encore tenir compte de la courbe de solidification binaire sur le côté AB, on a de nouveau à distinguer entre les types 1, 2 et 3.

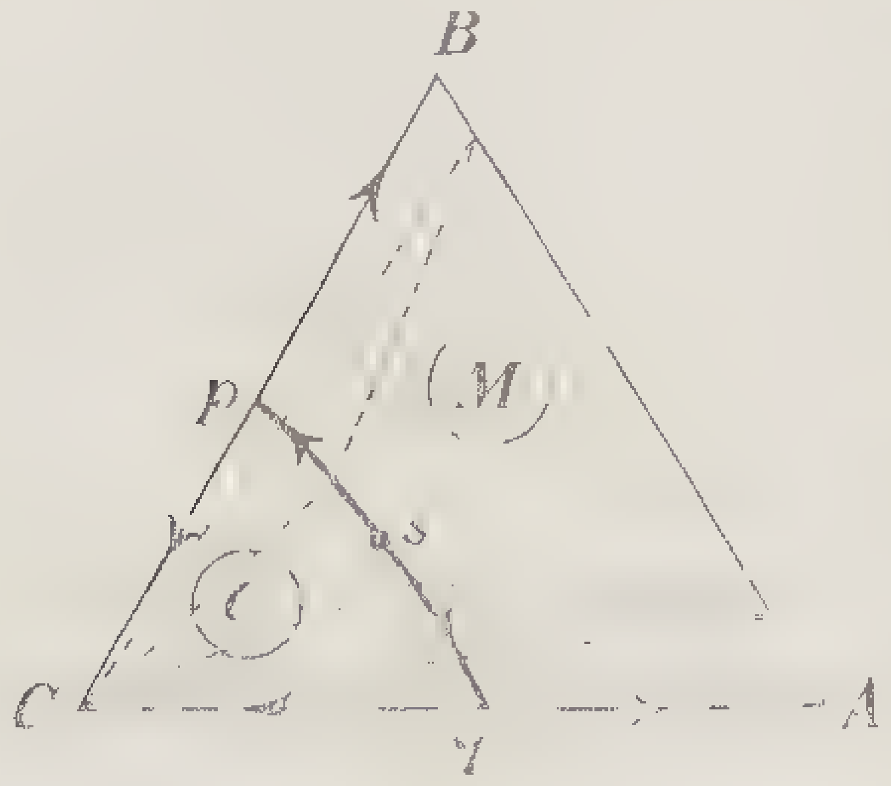


Fig. 26.

Type c. Ce type se présente d'une toute autre façon que les deux précédents. Admettons de nouveau que le cône $C.AB$ soit situé entièrement au-dessous de la surface ζ. L'élévation de la température entraîne leur contact; toutefois, leur contact n'a pas lieu dans un plan limite, mais quelque part sur la surface ζ même. Soit s (fig. 26) la projection de ce point de contact. A cette température le cône est tout entier au-dessous de la surface ζ, abstraction faite du point de contact. C'est là une grande différence avec le contact du type b, où il y a en outre intersection du cône et de la surface ζ.

Quand la température s'élève, deux triangles de trois phases prennent naissance, et leur position doit être celle qu'indique la fig. 26. Comme la température va en s'élevant de s vers p et de s vers q, il s'ensuit que la température minima du système ternaire est plus basse que les températures eutectiques des deux systèmes binaires.

Si nous comparons entr'elles les deux figures 25 et 26, nous constatons que la position des triangles des trois phases est différente. Si nous prenons comme base de ces triangles le côté qui joint le sommet C à un point du côté AB, nous pouvons dire que les deux triangles de trois phases sont opposés par la base, dans le cas où il y a un maximum de température (fig. 25), tandis qu'ils sont opposés par le sommet, quand il y a un minimum de température (fig. 26).

Si les fontes ternaires se solidifient en une série de cristaux mixtes binaires de même espèce, dans laquelle il y a une lacune, le cône $C.AB$ présente une partie concave vers le bas. On peut alors mener à ce cône un plan bitangent, qui le touche suivant deux génératrices. Ces deux génératrices forment, avec la droite bitangente à la courbe ζ des cristaux mixtes, le triangle de trois phases CM_aM_b; ce triangle exprime l'équilibre entre la composante solide C et les deux cristaux mixtes limites M_a et M_b. Au lieu du cône $C.AB$ avec sa partie concave, nous ne considérerons donc que les deux portions convexes et le plan bitangent.

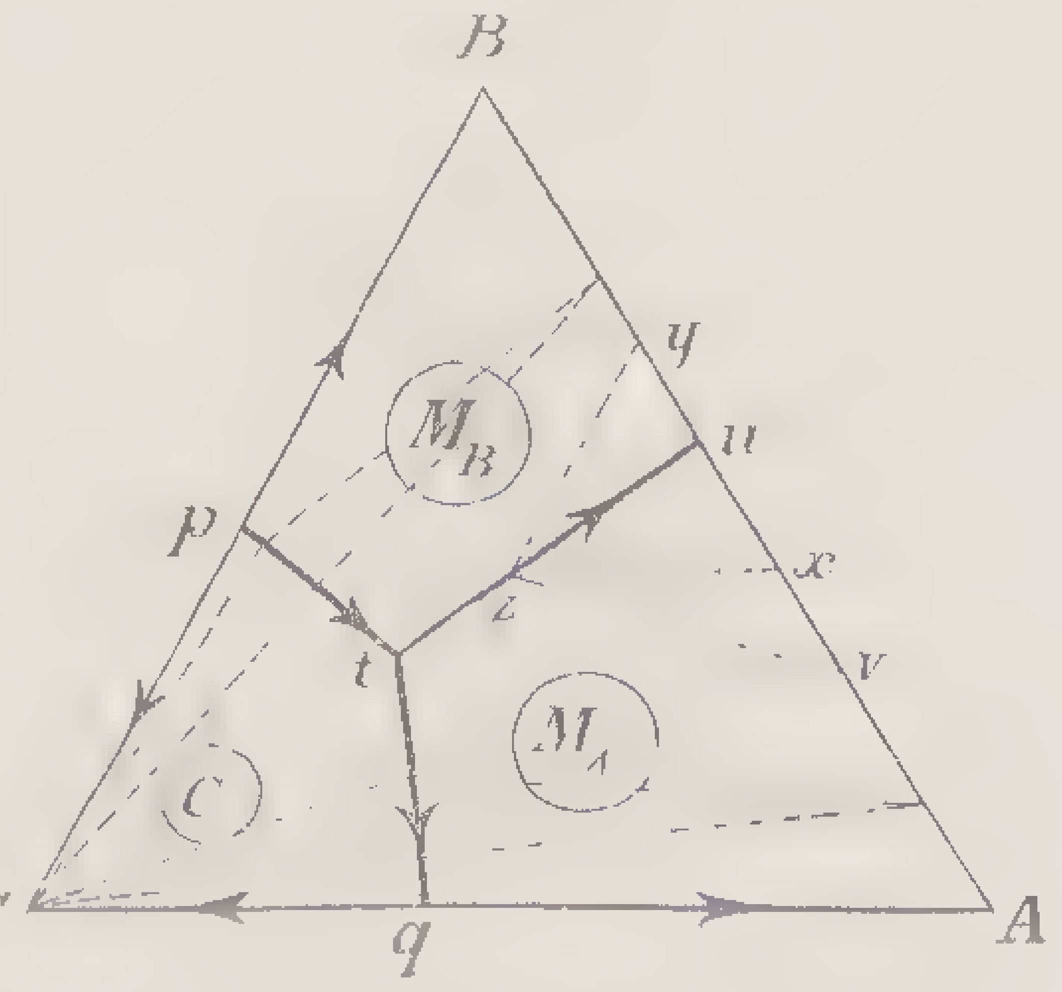


Fig. 27.

Introduisons maintenant la surface ζ dans nos raisonnements; cette surface peut toucher le plan bitangent en un point *intérieur* ou *extérieur* au triangle des trois phases. Ces deux cas du contact correspondent aux types d et e, que nous allons examiner maintenant.

Type d. Admettons d'abord que le point, où la surface ζ touche le plan bitangent au cône, soit situé en dehors du triangle des trois phases CM_aM_b. Soit t (fig. 27) la projection de ce point; il vient alors un quadrilatère, comme celui qui a été indiqué par $Ctab$ dans la fig. 16, de sorte que les quatre phases:

$$C + L_t + M_a + M_b$$

sont coexistantes à la température du contact. Quand la température devient un peu plus basse, la surface ζ s'élève au-dessus du plan bitangent, et on obtient alors, comme on peut aisément s'en convaincre, les deux triangles de trois phases CM_aM_b et CML (fig. 15). Comme le système CM_aM_b ne contient pas de liquide, je n'en ai pas indiqué sur la fig. 27; le liquide L du système CML est représenté par t dans la fig. 15, et ce point parcourt, pendant que la température va en s'abaissant, la courbe tp de la fig. 27.

Si l'on élève la température au-dessus de celle qui correspond à l'isotherme de la fig. 16, la surface ζ coupe le plan bitangent au cône $C.AB$, Il apparaît alors deux nouveaux triangles de trois phases, savoir CML et M_aM_bL. Le système CML est représenté, dans la fig. 17, par le triangle Cmv et M_aM_bL par le triangle abt. Les deux liquides v et t de la fig. 17 parcourent, quand la température s'élève, les courbes tq et tu de la fig. 27.

Le point t de la fig. 27 est donc le point de concours de trois courbes; tq et tu partent de ce point en allant vers des températures plus élevées, tandis que tp se dirige vers des températures plus basses. Le long des courbes pt et tq, des cristaux mixtes coexistent avec le solide C comme seconde phase solide; mais les cristaux mixtes qui correspondent à ces deux courbes sont tout à fait différents. En effet, dans la série des cristaux mixtes il y a une lacune; nous avons représenté par M_a et M_b les cristaux mixtes limites; je représenterai maintenant par M_A les cristaux mixtes dont la composition est comprise entre A et M_a, et par M_B ceux dont la composition est comprise entre M_b et B.

Ainsi, la courbe pt se rapporte à l'équilibre $C + M_B + L$, la courbe qt au système $C + M_A + L$. Allons maintenant de p à q suivant les courbes pt et tq. Nous voyons que la température eutectique (q) du système CA a été prise au-dessus de celle (p) du système CB. Au point p même, on a évidemment $M_B = B$; au point t, $M_B = M_b$ pour cette température; en ce même point $M_A = M_a$ et en q on a $M_A = A$.

Il résulte clairement, de ce qui précède, qu'à la température du point t s'opère, entre les phases C, L, M_a et M_b, la réaction:

$$C + M_b \rightleftarrows M_a + L.$$

Comme il peut encore s'établir, au-dessous de cette température, un équilibre où intervient un liquide, savoir $C + M_b + L$, cette température n'est pas un point eutectique. C'est, comme on voit, une tem-

pérature de transformation, puisque les cristaux M_b se transforment en M_a quand on leur fournit de la chaleur.

Considérons maintenant d'un peu plus près le système: $M_A + M_B + L$, indiqué par *tu* dans la figure. Comme ce système est déterminé par le triangle $M_a\,M_b\,L$, dont la base est la droite bitangente, nous voyons facilement qu'à toute température $M_A = M_a$ et $M_B = M_b$. Ce système disparaît au point u, au moment où le liquide L devient le liquide binaire u. A ce propos on a encore une fois deux cas à distinguer; ou bien le point u est un point eutectique, ou bien c'est un point de transformation du système AB. Prenons d'abord le cas où c'est un point eutectique; le système AB appartient donc au type 5. Le point u doit alors être situé entre les points a et b, comme le point t de la fig. 21. Si l'on imagine que, dans la fig. 27, le point z soit déplacé dans le voisinage du point u, le triangle $M_a\,M_b\,L$ doit prendre une position comme vyz, où v et y sont les deux cristaux limites et z la solution. Mais, quand le système binaire AB appartient au type 4, c. à d. si le point u est un point de transformation binaire, le triangle des trois phases $M_a M_b L$ prend la position vxz.

On voit donc qu'il y a deux cas à distinguer pour le type d, suivant que le système binaire AB appartient au type 4 ou 5.

Type e. Nous avons supposé jusqu'ici que la surface ζ touche le plan bitangent au cône $C.AB$, en un point en dehors du triangle des trois phases CM_aM_b. Admettons maintenant que ce contact ait lieu à l'intérieur du triangle. Soit d (fig. 14) la projection de ce point de contact. A la température correspondante s'établit l'équilibre entre quatre phases:

$$C + M_a + M_b + L.$$

Quand la température vient à s'abaisser un peu, la surface ζ remonte au-dessus du triangle des trois phases CM_aM_b; alors il n'existe plus d'équilibre qu'entre phases solides, savoir entre la composante C et les deux cristaux limites M_a et M_b. Mais, quand la température s'élève, le triangle de trois phases coupe la surface ζ, et, comme il est aisé de s'en assurer, il se forme trois triangles de trois phases, ainsi que le représente la fig. 28, qui expriment les équilibres $C + M_A + L$, $C + M_B + L$ et $M_a + M_b + L$.

Il s'ensuit qu'à la température en question s'opère la réaction survante entre les phases C, M_a, M_b et L:

$$C + M_a + M_b \rightleftarrows L;$$

cette température est donc le point eutectique.

Dans la fig. 28 il faut donc que trois courbes partent du point d, en allant vers des températures plus élevées; la courbe pd exprime l'équilibre $C + M_B + L$, la courbe qd l'équilibre $C + M_A + L$ et la courbe du l'équilibre $M_a + M_b + L$.

Encore une fois on doit distinguer deux cas, puisque le point u peut être aussi bien un point de transformation qu' un point eutectique. Dans le premier cas le triangle des trois phases $M_a M_b L$ a sur AB une position comme vxz, dans le second une position comme xyz.

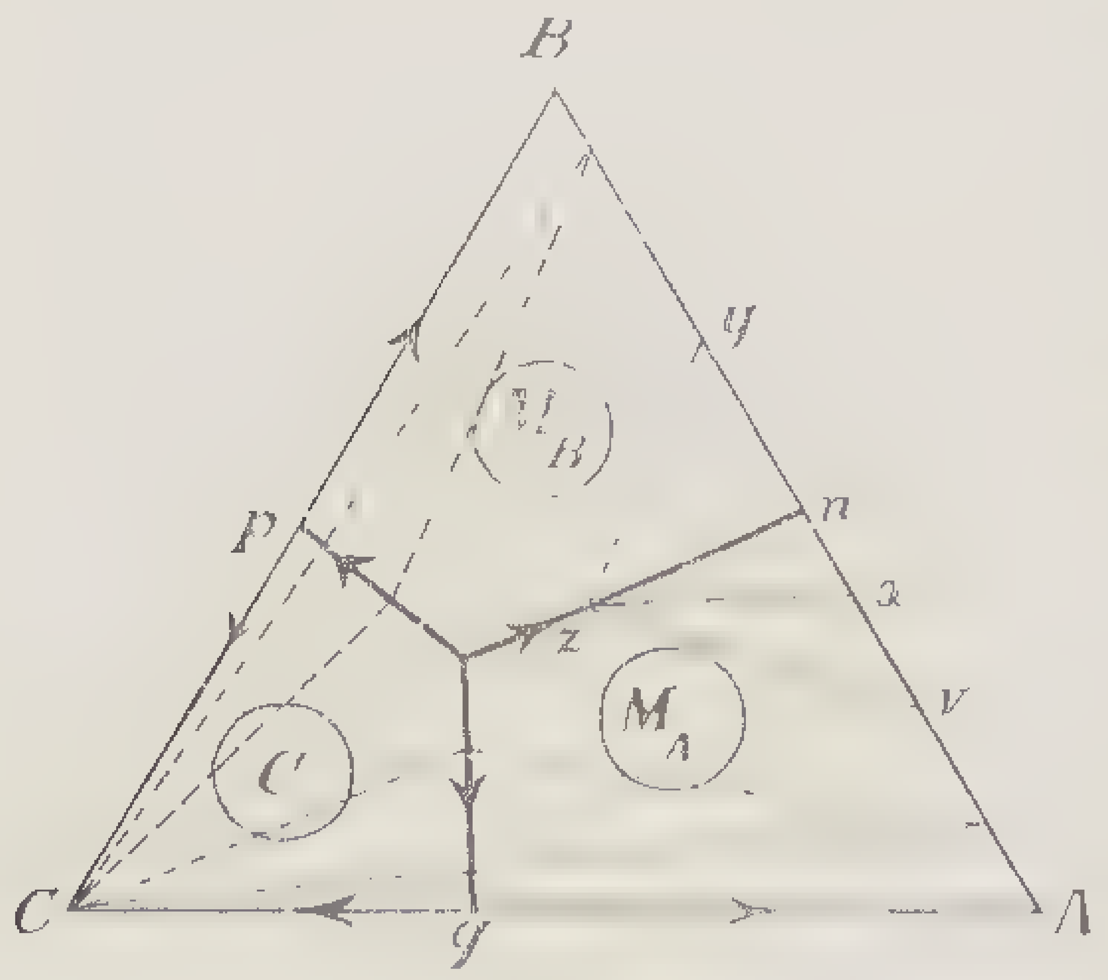


Fig. 28.

On voit par les figg. 27 et 28 que le point eutectique aussi bien que le point de transformation de cristaux mixtes binaires sont abaissés par l'addition d'une troisième substance. On voit aussi qu'un point eutectique binaire et un point de transformation binaire peuvent être changés, par l'addition d'une troisième substance, aussi bien en un point de transformation ternaire qu'en un point eutectique ternaire.

Types f et g. Il nous reste encore à considérer le cas, où les cristaux mixtes binaires se déposent sous deux formes cristallines différentes. Ainsi que nous l'avons vu à propos des isothermes, ce cas est semblable aux types d et e. Le type f pourra donc être représenté de la même façon que le type d dans la fig. 27, et le type g à peu près de la même manière que le type e dans la fig. 28. Mais, dans les types d et e, M_A et M_B représentent des cristaux mixtes de même forme, tandis qu'ils représentent des cristaux mixtes de forme différente dans les types f et g.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que les cas les plus simples des divers types; il peut s'en présenter pourtant qui sont beaucoup plus compliqués. Prenons p. ex. le type d: le point d'intersection des trois

courbes est un point de transformation. Ainsi que nous l'avons déjà vu, ce point de transformation est déterminé par le point de contact de la surface ζ et du plan bitangent au cône $C.AB$; il doit d'ailleurs être situé en dehors du triangle des trois phases $CM_a M_b$. Si l'on abaisse p. ex. la température, la surface s'élève complètement au-dessus du plan bitangent, et il peut se former la courbe tp de la fig. 27, ainsi que nous l'avons déjà fait voir. Mais on reconnaît aisément qu'il peut se produire un autre contact encore; il peut arriver notamment, qu'à une température déterminée la surface ζ touche le cône $C.AB$ en un second point. Dans ces conditions, on obtient sur la courbe tp de la fig. 27 un minimum de température; alors la température ne s'élève pas continuellement de p vers t, mais elle commence par s'abaisser d'abord pour s'élever ensuite. Ceci suffira pour que le lecteur apporte lui-même toutes les modifications possibles dans les types d, e, f et g.

Nous allons considérer maintenant une complication de toute autre nature. On sait qu'il y a des liquides binaires qui se séparent, par élévation de température, en deux couches liquides, et qu'inversement l'élévation de température peut provoquer la disparition des deux couches liquides et la formation d'un liquide homogène.

Les cristaux mixtes peuvent présenter des phénomènes analogues. Admettons d'abord qu'au-dessous d'une certaine température les cristaux mixtes forment une série ininterrompue, et qu'au-dessus de cette température la série des cristaux mixtes offre une lacune. Cette température est alors une température critique pour les cristaux limites et, comme la lacune dans la série des cristaux mixtes disparaît par abaissement de la température, nous parlerons d'une température critique minima. A des températures suffisamment basses, la courbe ζ des cristaux mixtes sera donc entièrement convexe vers le bas; mais, à des températures relativement élevées, elle présentera une portion concave, et offrira deux points d'inflexion. A mesure que la température s'abaisse, les deux points d'inflexion vont en se rapprochant, et, à la température critique, ils se confondent au point critique, qui donne la composition des cristaux mixtes critiques.

Il peut arriver aussi que la température critique est un maximum. C'est alors au-dessous de cette température que la série des cristaux mixtes présente une lacune, qui disparaît à des températures plus élevées. Examinons maintenant l'influence de ces phénomènes sur la courbe de solidification.

La température critique est un minimum.

Ainsi donc, au-dessous de la température critique la série des cristaux mixtes binaires est ininterrompue; ce n'est qu'au-dessus qu'elle présente une lacune. Au-dessous de la température critique la courbe ζ des cristaux mixtes est convexe vers le bas en tous ses points; au-dessus il y a une portion concave.

A des températures assez basses, le cône $C.AB$ est tout à fait convexe et situé entièrement au-dessous de la surface ζ. Quand la température s'élève, le cône $C.AB$ et la surface ζ finissent par se toucher, et on peut rencontrer l'un des types a, b ou c, representés par les figures 24, 25 et 26. Prenons p. ex. le type c, où la courbe de solidification ternaire (fig. 26) présente un minimum de température.

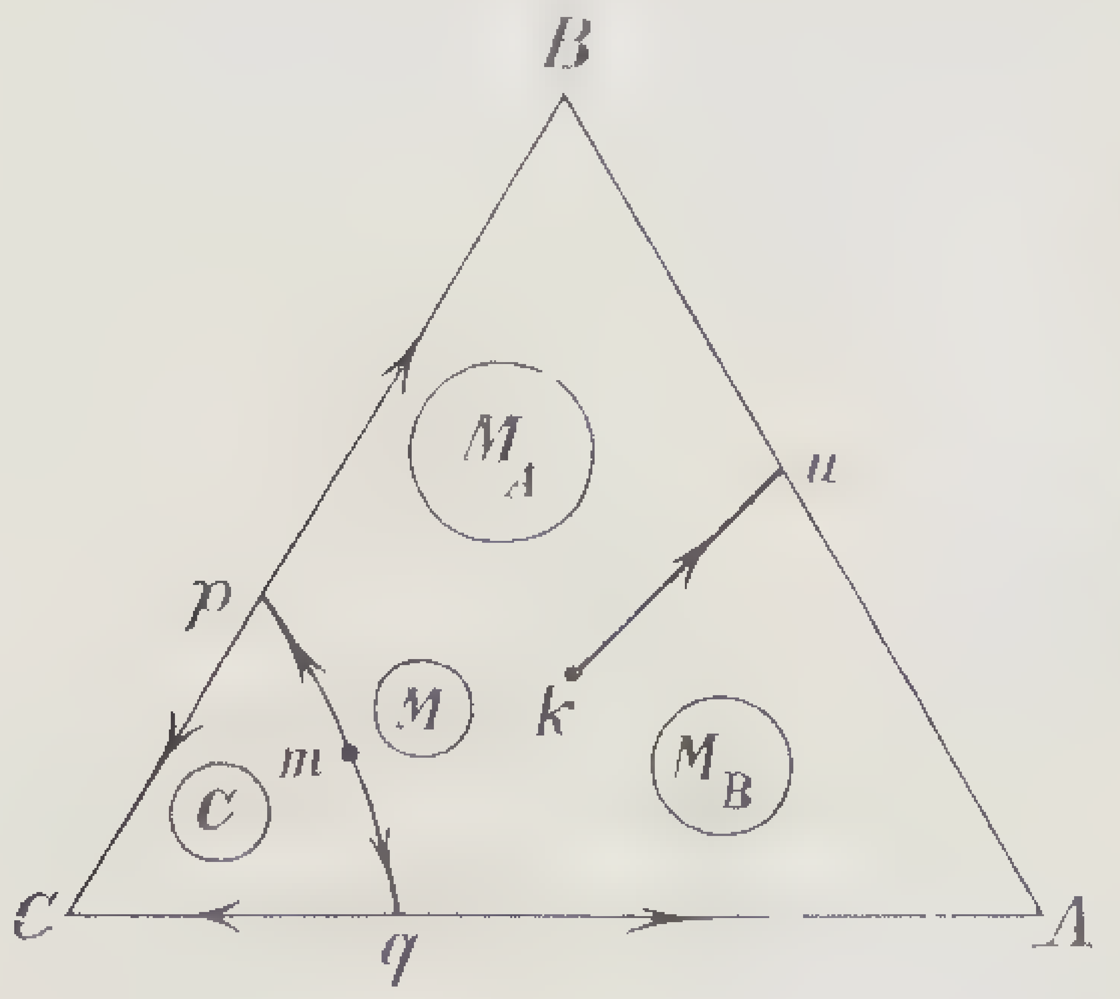


Fig. 29.

Le premier contact du cône avec la surface ζ a lieu en un point, dont la projection est représentée par m (fig. 29). Quand la température s'élève davantage, il se forme deux triangles de trois phases, et d'un côté commence la courbe de solidification ternaire mp, de l'autre côté la courbe mq. A la température critique, la courbe ζ des cristaux mixtes atteint le point critique. Menons une tangente par ce point, et par cette tangente un plan qui touche la surface ζ. Soit k (fig. 29) la projection du point de contact. Le liquide k peut donc être en équilibre avec les cristaux mixtes. A des températures plus élevées encore, le point critique de la courbe ζ se sépare en deux points d'inflexion; il apparaît donc une partie concave dans la courbe ζ, et il se forme ainsi un triangle de trois phases $L\, M_A\, M_B$, qui donne naissance à la courbe de solidification ku. Si l'on compare la fig. 29 avec la fig. 26, on voit qu'elles portent toutes deux la courbe de solidification pq, relative à l'équilibre $C + M + L$; mais, dans la fig. 29, on a une nouvelle courbe de solidification, savoir ku, qui fait connaître l'équilibre $M_A + M_B + L$. Elle aboutit d'une part sur le coté AB, en un point u, qui peut être tout aussi bien un point eutectique qu'un point de transformation des cristaux binaires; de l'autre côté elle s'arrête en un point k, faisant connaître la solution qui peut être en équilibre avec les cristaux mixtes critiques, à la température critique. Nous avons

supposé que la température critique des cristaux binaires était plus élevée que le minimum de température de la courbe de solidification ternaire *pmq*. Le point *k* correspond donc à une température plus élevée que le point *m*; mais cette température pourrait être plus basse que celles des points *p* et *q*.

Il se pourrait que le point *k* coïncidât par hasard avec un point de la courbe *pmq*, p. ex. avec un point de la portion *mq*. La figure que l'on obtient alors, on peut la déduire aussi de la fig. 27. Supposons notamment que la courbe *pt* de la fig. 27 présente en un point *m* un minimum de température; il n'y alors aucune différence, quant à la position des courbes de solidification. Il y a cependant une différence réelle à un autre point de vue; le point *t* de la fig. 27 est notamment un point de transformation, avec les phases $C + M_a + M_b + L$, mais au point *k* on a les phases $C + M + L$, où *M* sont les cristaux mixtes critiques. Il n'y a donc pas de transformation au point *k*, et la courbe traverse ce point sans discontinuité.

En déduisant la fig. 29, nous avons supposé que la courbe de solidification *pq* présentait un minimum de température; mais on reconnaît aisément qu'on peut obtenir quelque chose d'analogue avec les types *a* et *b*, et on obtient alors les figg. 24 et 25, mais avec une nouvelle courbe *ku*, comme dans la fig. 29.

J'abandonne au lecteur l'examen de ces cas et d'autres complications encore.

La température critique est un maximum.

Au-dessous de cette température critique, la série des cristaux mixtes offre donc une lacune, qui disparaît à la température critique. Ainsi que nous l'avons déjà vu, aussi longtemps que cette lacune existe, on peut distinguer les types *d* et *e*, qui sont représentés par les figg. 27 et 28.

Considérons d'abord le type *d*. A la température de transformation commence, au point *t* de la fig. 27, la courbe *tu*, qui caractérise les équilibres $L + M_A + M_B$. Ainsi que nous l'avons déduit plus haut, on obtient le triangle des trois phases LM_AM_B en menant, par la droite bitangente à la courbe ζ, un plan tangent à la surface ζ. A la température critique des cristaux mixtes, la portion concave de la courbe ζ disparaît, et il ne reste plus qu'un point critique. Au-dessus de la température critique l'équilibre $L + M_A + M_B$ a donc disparu, de sorte que la courbe *tu* de la fig. 27 doit s'arrêter en un point *k*. On obtient

ainsi la fig. 30. Il résulte clairement de ce qui précède comment on obtiendra le point k. Il suffira de mener une tangente par le point critique de la courbe ζ, et de mener par cette tangente un plan tangent à la surface ζ. La projection du point de contact est le point k. Le liquide k est donc celui qui peut être en équilibre avec les cristaux mixtes critiques.

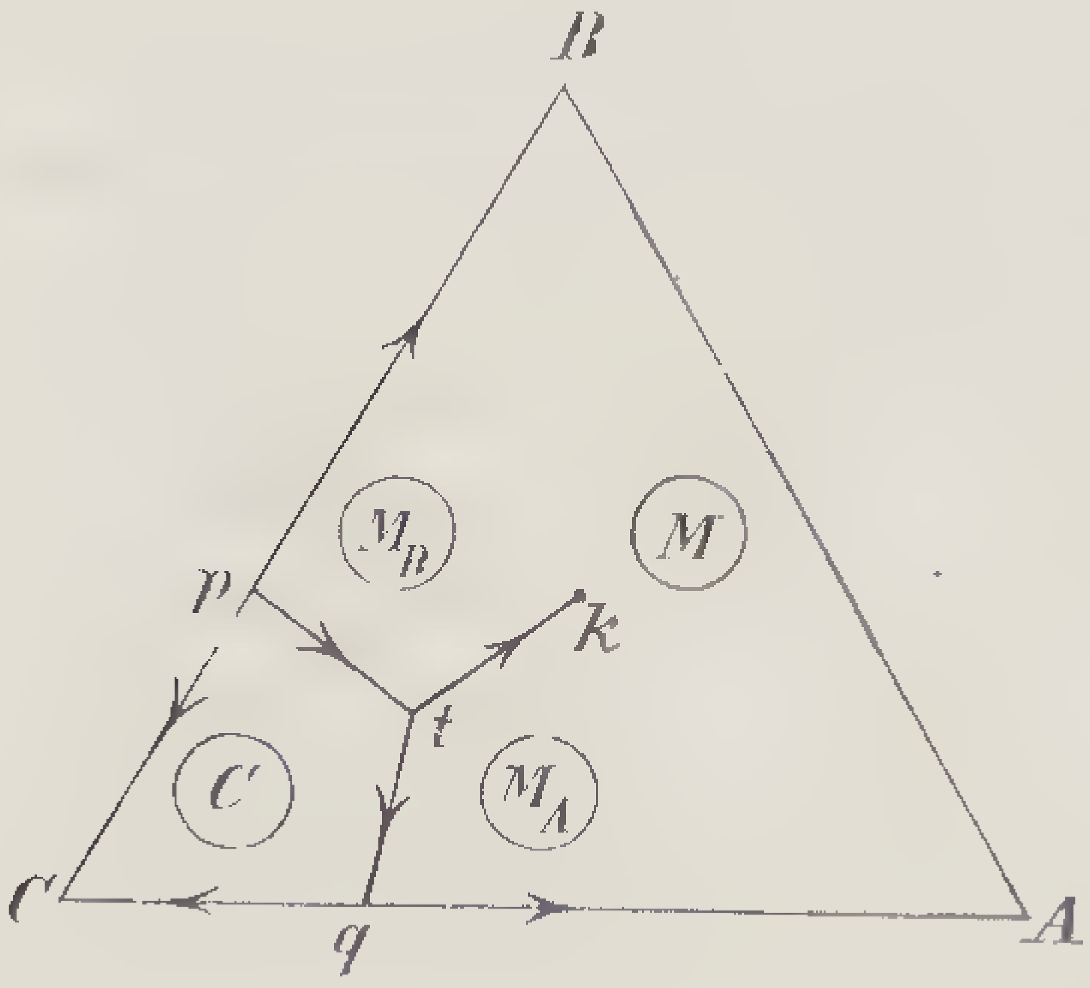


Fig. 30.

On reconnaît aisément que pour le type e il peut seprésenter quelque chose d'analogue; on obtient alors la fig. 28, où la courbe du ne s'étend pas toutefois jusqu'au côté AB, mais se termine aussi en un point à l'intérieur du triangle.

Nous avons vu qu'on peut distinguer cinq types (a, b, c, d et e) dans les courbes de solidification ternaires, du moins quand les fontes donnent, par congélation, des cristaux mixtes binaires de même espèce. Mais, quand il y a une température critique pour les cristaux limites, il y a, comme nous venons de le voir, encore d'autres types possibles, que l'on pourrait appeler les types a', b', c', d' et e', et dont les types c' et d' ont été représentés dans les figg. 29 et 30.

Leyden, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université; janvier 1905.

CONTRIBUTIONS À LA THÉORIE DES MÉLANGES

PAR

J. D. VAN DER WAALS.

I.

Propriétés de la courbe critique (courbe de plissement) dans le voisinage d'une des composantes.

Par les observations de MM. Centnerszwer et Smits, par une remarque de M. van 't Hoff et par les calculs de M. van Laar [1], la question a été discutée de savoir comment s'élève la température critique d'une substance, quand on y ajoute une substance étrangère. Dans cette discussion, on a complètement perdu de vue que, il y a déjà plus de dix ans, j'ai discuté et établi les propriétés principales de la courbe critique, donc aussi ses propriétés aux deux extrémités [2].

Par voie thermodynamique, voie absolument sûre, je suis arrivé, pour des substances normales, à la formule (9) suivante (l. c. p. 285):

$$T\left(\frac{dx}{dT}\right)_0 = \frac{\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}}{\dfrac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial v^2} - \dfrac{1}{MRT}\left(\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2}.$$

La raison pour laquelle je fais quelque restriction pour des substances associées, on la verra tantôt.

[1]) Voir ces *Archives*, (2), 10, 405, 1905.

[2]) Ces *Archives*, 30, 266 et 278, 1896.

Au moyen de l'équation d'état, j'ai déduit de (9) la formule (11):

$$\frac{d \log T}{dx_0} = \frac{d \log \frac{a}{b}}{dx_0} + \frac{9}{16}\left(\frac{d \log \frac{a}{b^{2/3}}}{dx_0}\right)^2.$$

En déduisant de (9) la formule (11), j'ai supposé que la grandeur b de l'équation d'état était une constante. La formule (11) doit donc être considérée comme une formule approchée.

Nous nous en contenterons pour le moment, et nous la mettrons sous la forme:

$$\frac{dT}{T\,dx_0} = \frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa\,dx_0} + \frac{9}{16}\left(\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa\,dx_0} + \frac{1}{3}\frac{db}{b\,dx_0}\right)^2. \qquad (1)$$

Et si nous tenons compte de ce que $b = \frac{T_\varkappa}{8 \times 273\, p_\varkappa}$, nous trouvons enfin:

$$\frac{dT}{T\,dx_0} = \frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa\,dx_0} + \left(\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa\,dx_0} - \frac{1}{4}\frac{dp_\varkappa}{p_\varkappa\,dx_0}\right)^2. \qquad (2)$$

La grandeur $T_\varkappa$, qui figure dans cette dernière équation, représente la température critique qu'aurait le mélange, s'il se comportait comme une substance simple. J'ai déjà montré dans ma Théorie moléculaire que pour certaines espèces de mélanges cette température peut atteindre une valeur minima; et les observations de MM. Kuenen, Quint et d'autres encore ont fourni des exemples de l'existence d'un pareil minimum. Si la substance additionnelle était de telle nature qu'il existât un tel minimum, il serait évidemment absurde de remplacer $\frac{dT_\varkappa}{dx}$ par $T_{\varkappa_2} - T_{\varkappa_1}$. Remarquons toutefois que la théorie ne prévoit un tel minimum que dans le cas où les températures $T_{\varkappa_2}$ et $T_{\varkappa_1}$ sont peu différentes; ce n'est, du reste, que dans ce cas que son existence a été constatée. Si la différence entre ces températures est considérable, le remplacement de $\frac{dT_\varkappa}{dx}$ par $T_{\varkappa_2} - T_{\varkappa_1}$ sera du moins une approximation. Et, comme la relation entre b et x est approximativement linéaire, nous pouvons remplacer $\frac{1}{b}\frac{db}{dx_0}$ par $\dfrac{\frac{T_{\varkappa_2}}{p_{\varkappa_2}} - \frac{T_{\varkappa_1}}{p_{\varkappa_1}}}{\frac{T_{\varkappa_1}}{p_{\varkappa_1}}}$.

Servons-nous de ces valeurs approchées pour comparer l'équation (1) avec les observations de M. KEESOM, relatives à des mélanges d'anhydride carbonique et d'oxygène [1]). Les températures critiques de ces substances sont suffisamment différentes pour que nous puissions nous contenter des approximations. En effet T_{k_2}, la température critique de l'oxygène, est sensiblement la moitié de T_{k_1}, celle de l'anhydride carbonique. Nous prendrons donc pour $\frac{dT_k}{T_k\, dx_0}$ la valeur $\frac{154{,}2 - 304{,}02}{304{,}02} = -0{,}493$,

et pour $\frac{1}{b}\frac{db}{dx_0}$ la valeur $\dfrac{\dfrac{154{,}2}{50{,}7} - \dfrac{304{,}02}{72{,}93}}{\dfrac{304{,}02}{72{,}93}} = -0{,}271$. Avec ces valeurs numériques, nous trouvons:

$$\frac{dT}{T dx_0} = -0{,}493 + \frac{9}{16}(-0{,}493 - 0{,}0903)^2 =$$
$$= -0{,}493 + 0{,}1914 = -0{,}302.$$

La valeur que M. KEESOM a trouvée pour $x = 0{,}1047$ est $\Delta T = -8{,}99$. Si nous admettons que cette valeur de x est suffisamment petite, pour qu'il soit permis de la mettre à la place de dx_0, nous trouvons $\frac{dT}{T dx_0} = -0{,}284$.

La valeur de ΔT, trouvée par M. KEESOM pour $x = 0{,}1994$, est égale à $-18{,}47$; avec ces données nous trouverions $\frac{dT}{T dx_0} = -0{,}304$, une valeur identique, comme on voit, à celle qui a été calculée au moyen de l'équation (1). On voit que l'on n'a pas affaire ici à une *élévation* moléculaire de la température critique, mais à un *abaissement*; on pouvait s'y attendre d'ailleurs, puisque la substance ajoutée était la plus volatile.

Bien que j'aie déduit la formule (9), de plus d'une façon, dans les deux notes auxquelles j'ai renvoyé tantôt, je désire pourtant déduire encore une fois cette formule, qui contient la formule (11) antérieure et la formule (1) du travail actuel, pour avoir l'occasion d'examiner de plus près certaines questions qui se posent dans cette déduction.

[1]) Dissertation, Leyden, 1904.

Le long de la ligne de plissement on a la relation suivante, bien simple:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}\right)_{pT}}{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}\right)_{pT}};$$

comme l'expression $\left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2}\right)_{pT}$ n'est pas directement connue, nous la mettrons sous la forme

$$T\frac{dp}{dT} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx} + \frac{\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\right)_{xT}\left(\frac{dv}{dx}\right)^2_{pT} + 2\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x \partial v}\right)_T\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT} + \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right)_{vT}}{\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{pT}}.$$

Comme les coefficients de $\left(\frac{dv}{dx}\right)^2_{pT}$ et de $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}$ ainsi que $\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}\right)_{vT}$ sont des grandeurs finies, tandis que $\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT}$ est infiniment grand, quand le point de plissement correspond à $x = 0$, nous pouvons écrire dans ce cas

$$T\frac{dp}{dT} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx} + \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\right)_{xT}\frac{\left(\frac{dv}{dx}\right)^2_{pT}}{\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{pT}}. \tag{3}$$

Si nous posons $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 = f$, nous avons $f = 0$, parce que le point de plissement est un point de la ligne spinodale. De même

$$\frac{\partial f}{\partial v}\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT} + \frac{\partial f}{dx} = 0$$

puisqu'il s'agit d'un point de plissement.

Si nous multiplions par $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^2$ le numérateur et le dénominateur de la fraction dans (3), nous obtenons:

$$T\frac{dp}{dT} = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{vx} + \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}\right)_{xT}\frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\, dv}\right)^2}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\right)^2\left(\frac{d^2 v}{dx^2}\right)_{pT}}.$$

La valeur de $\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)^2$, nous la déduisons de

$$\left(\frac{dv}{dx}\right)_{pT} = -\frac{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}},$$

et nous trouvons:

$$-\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)^2\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = \frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\frac{\partial^3\psi}{\partial x^2\partial v} - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\frac{\partial^3\psi}{\partial x\,\partial v^2} + \frac{\frac{\partial^3\psi}{\partial v^3}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2.$$

Comme $\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}$ et $\frac{\partial^3\psi}{\partial v^3}$ sont nuls tous les deux au point critique d'une composante, la dernière équation devient:

$$-\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)^2\left(\frac{d^2v}{dx^2}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\right)^2 lim\,\frac{\frac{\partial^3\psi}{\partial v^3}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}} - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\frac{\partial^3\psi}{\partial x\,\partial v^2}.$$

La valeur limite de $\frac{\frac{\partial^3\psi}{\partial v^3}}{\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}}$, on peut la déduire de l'équation qui exprime que le point critique de la composante est un point de plissement, savoir

$$\frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v} = \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\ ^{1)}.$$

Or

$$\frac{\partial f}{\partial v} = \frac{\partial^3\psi}{\partial x^2\partial v}\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial^3\psi}{\partial v^3} - 2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\,\partial v}\frac{\partial^3\psi}{\partial x\,\partial v^2}$$

et

---

[1]) En déduisant la formule en question dans mes notes antérieures, j'ai posé $\frac{\partial f}{\partial v} = 0$. Il eût été plus exact de considérer cette quantité comme infiniment petite par rapport à $\frac{\partial f}{\partial x}$.

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3}\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial v^2} - 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^2 \partial v}$$

ou bien, eu égard à $\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2$ et $\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$,

$$\frac{\partial f}{\partial v} = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 lim \frac{\frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} - 2\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial v^2}.$$

et

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}\frac{\partial f}{\partial x} = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^4 lim \frac{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3}}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)^2} + \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial v^2}.$$

Egalant $\frac{\partial f}{dv}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\, dv}$ à $\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$, nous trouvons

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x\, dv} lim \frac{\frac{\partial^3 \psi}{\partial v^3}}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} - 2\frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial v^2} = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 lim \frac{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^2}}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)^2} + \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial v^2}.$$

On connaît la valeur limite de l'expression $\frac{\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3}}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)^2}$ pour des substances normales. De $\psi = MRT\,\{(1-x)\,log\,(1-x) + x\,log\,x\} - \int p dv$ on déduit notamment:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)_v = MRT log \frac{x}{1-x} - \int \frac{\partial p}{\partial x} dv$$

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right) = MRT \frac{1}{x(1-x)} - \int \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} dv$$

$$\left(\frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3}\right) = -\frac{MRT(1-2x)}{x^2(1-x)^2} - \int \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} dv;$$

pour $x = 0$ il vient donc $\dfrac{\dfrac{\partial^3 \psi}{\partial x^3}}{\left(\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\right)^2} = -\dfrac{1}{MRT}$.

Il est probable que pour des substances associées on trouverait la même valeur limite; mais, comme cette déduction exigerait de longs développements, je préfère la laisser de côté. Voilà la raison pour laquelle j'ai fait plus haut quelque restriction pour les substances qui ne sont pas normales.

Nous arrivons maintenant à la valeur suivante de $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_0}$, le long de la ligne de plissement:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_0} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} + \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} \frac{\left(\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)}{\left(\dfrac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial v}\right)^2 \dfrac{1}{MRT} - \dfrac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial v^2}}. \quad (4)$$

Le point critique de la composante représente une phase homogène; de même le point de plissement représente une nouvelle phase homogène. Mais les grandeurs $T_\varkappa$, $v_\varkappa$ et $x = 0$ ont subi les accroissements $dT_\varkappa$, $dv_\varkappa$ et dx_0. On a donc:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT} dv_\varkappa;$$

et, comme $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT} = 0$, on a aussi:

$$T\left(\frac{dp}{dT}\right)_{x_0} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} \frac{T dx_0}{dT}.$$

Identifiant avec (4), nous trouvons l'expression cherchée:

$$\frac{dT}{T dx_0} = \frac{\dfrac{\partial^2 p}{\partial x \partial v} + \dfrac{1}{MRT}\left(\dfrac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}}{-\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}}.$$

D'après l'équation d'état où b est une constante, on a $\varepsilon = -\frac{a}{v}$, $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right) = \frac{a}{v^2}$ et $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2} = -\frac{2a}{v^3}$. La valeur de $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ est égale à

$\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} - \frac{da}{dx}\frac{1}{v^2}\right\}$ et celle de $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)$ est égale à

$-2\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} - \frac{da}{dx}\frac{1}{v^3}\right\}$; il s'ensuit que

$$\frac{dT}{Tdx_0} = \frac{2\left\{\frac{da}{dx}\frac{1}{v^3} - \frac{MRT}{(v-b)^3}\frac{db}{dx}\right\} + \frac{1}{MRT}\left\{\frac{da}{dx}\frac{1}{v^2} - \frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx}\right\}^2}{\frac{2a}{v^3}}$$

ou bien

$$\frac{dT}{Tdx_0} = \left\{\frac{da}{adx} - \frac{MRT}{a}\frac{v^3}{(v-b)^3}\frac{db}{dx}\right\} + \frac{a}{2vMRT}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{MRT}{a}\frac{v^2}{(v-b)^2}\frac{db}{dx}\right\}^2.$$

Si nous posons $v = 3b$ et $MRT = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$, comme il résulte de l'équation d'état où b est une constante, nous arrivons à l'équation écrite plus haut:

$$\frac{d \log T}{dx_0} = \frac{d \log \frac{a}{b}}{dx} + \frac{9}{16}\left(\frac{d \log \frac{a}{b^{2/3}}}{dx_0}\right)^2.$$

Dans ce qui précède, je me suis occupé de la relation entre les variations de T et x, au commencement de la ligne de plissement. Occupons nous maintenant de la relation entre les variations de T et p.

L'équation donnée plus haut, fournissant la valeur de $\frac{dp}{dT}$, conduit à:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{x_0} = \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}\frac{Tdx_0}{dT}.$$

Or, on sait qu'au point critique d'une des composantes le $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ est égal au $\frac{dp}{dT}$ pour la tension de la vapeur saturée. Pour un grand nombre

de substances la valeur de $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$, relative à la tension de vapeur saturée, est sensiblement égale à 7 au point critique. Puisque nous connaissons déjà la valeur de $\frac{Tdx_0}{dT}$, il suffira de calculer encore $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ pour trouver la valeur de $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{x_0}$ sur la ligne de plissement.

Cette valeur de $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$, nous la calculerons au moyen de l'équation d'état.

Admettons de nouveau que b reste constant; nous trouvons alors la valeur que j'ai écrite tantôt:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = \frac{1}{p}\left\{\frac{MRT}{(v-b)^2}\frac{db}{dx} - \frac{da}{dx}\frac{1}{v^2}\right\}$$

ou bien

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = \frac{\frac{a}{v^2}}{p}\left\{\frac{8}{27}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\frac{v^2}{(v-b)^2} - \frac{1}{a}\frac{da}{dx}\right\}.$$

Avec $v = 3b$ et $p = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ nous trouverions pour des mélanges d'anhydride carbonique et d'oxygène

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = 3 \times (0{,}493 + 0{,}0903) \text{ [1]}$$

ou bien

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = 1{,}75.$$

Les observations de M. Keesom relatives à $x = 0{,}1047$ fournissent comme valeur de $\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)$, au commencement de la ligne de plissement, le nombre $-6{,}3$, et avec $x = 0{,}1995$ le nombre $-6{,}08$. Posant $\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} = 6{,}7$ (la valeur trouvée pour l'anhydride carbonique pur),

[1]) Voir p. 117.

nous déduisons de là $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right) = 3{,}921$ et $3{,}824$, ce qui est plus que le double de la valeur que l'on déduit de l'équation d'état, où l'on suppose que b est indépendant du volume.

Les données de M. KEESOM relatives à la pression et à la température du point de contact critique, et les valeurs que prendraient ces grandeurs si le mélange se comportait comme une substance simple, nous permettent de nous faire une idée de la confiance que nous pouvons avoir dans la valeur de $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$, telle qu'elle est déduite des expériences.

Pour le mélange $x = 0{,}1047$, la valeur de Δp pour la pression au point de contact critique est 9,9 et celle de ΔT pour ce point est $-7{,}69$.

Si nous écrivons donc, pour cette phase homogène:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx$$

ou bien

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dx} = \left(\frac{T}{p}\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} \frac{dT}{Tdx} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT},$$

nous trouvons

$$\frac{9{,}9}{72{,}93 \times 0{,}1047} = 6{,}7\,\frac{-7{,}69}{304{,}02 \times 0{,}1047} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$$

ou

$$1{,}297 + 1{,}62 = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = 2{,}917.$$

De même, au moyen des observations relatives à $x = 0{,}1994$, nous trouvons:

$$\frac{16{,}72}{72{,}93 \times 0{,}1944} = 6{,}7\,\frac{-14{,}71}{304{,}02 \times 0{,}1994} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$$

ou

$$1{,}15 + 1{,}635 = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = 2{,}785.$$

Pour la phase homogène qui représenterait l'état critique du mélange, s'il se comportait comme une substance simple, une phase qui n'est pas réalisable, M. KEESOM a trouvé, par application de la loi des états

correspondants: $\Delta p = -5{,}23$ et $\Delta T = -18{,}34$. De ces données on déduit:

$$\frac{-5{,}23}{72{,}93 \times 0{,}1047} = 6{,}7 \frac{-18{,}34}{304{,}02 \times 0{,}1047} + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT},$$

d'où

$$-0{,}685 + 3{,}86 = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = 3{,}18.$$

L'écart relativement considérable que présentent ces valeurs, déduites des observations de M. Keesom, doit à coup sûr être attribué à cette circonstance, qu'il n'est pas permis de considérer Δx, ΔT et Δp comme des différentielles.

Mais, bien que les valeurs trouvées pour $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)$ ne soient pas identiques, il est bien prouvé que la valeur de cette grandeur est voisine de 3, et est peut-être même plus élevée. Et si l'équation d'état, où nous regardons b comme une constante, fournit une valeur beaucoup plus petite, cela tient à ce que cette simplification, introduite à tort, a ici une grande influence, tandis qu'elle n'entraînait pour ainsi dire pas d'erreurs dans le calcul de $\frac{Tdx_0}{dT}$. Nous avons trouvé pour $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ l'expression:

$$-\frac{a}{v^2 p_\varkappa}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{8}{27}\frac{v^2}{(v-b)^2}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right\}.$$

Posant $v_\varkappa = 3b$, nous trouvons pour $\frac{a}{v^2 p_\varkappa}$ la valeur 3, et le second facteur se réduit à $\frac{d \log \frac{a}{b}}{dx} + \frac{1}{3}\frac{d \log b}{dx}$. On sait pourtant que le volume critique est bien plus petit que $3b$, et que la variabilité de b rend compte de cet écart. La même cause, qui fait que nous trouvons la valeur $1 + 6$ au lieu de $1 + 3$ pour l'expression $\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ au volume critique, nous fait trouver pour $\frac{a}{v^2 p_\varkappa}$ la valeur 6 au lieu de 3. C'est ce que je veux brièvement faire voir.

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{MRT}{v-b} = p + \frac{a}{v^2}$$

$$\frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 1 + \frac{a}{pv^2}.$$

Au point critique la valeur du premier membre est 7 environ, donc $\frac{a}{p_\varkappa v_\varkappa^2} = 6$. Introduisant cette valeur, nous trouvons pour $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ le double de la valeur trouvée tantôt, c. à d. 3,5. Il est vrai que par là le second facteur de l'expression de $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ subit aussi quelques changements, — on verra tantôt (chap. II) qu'il devient

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dx} \quad \frac{5}{6}\frac{1}{b}\frac{db}{dx} = \frac{d\,log\frac{a}{b}}{dx} + \frac{1}{6}\frac{1}{b}\frac{db}{dx},$$

mais ce n'est pas là une bien grande différence —, et, comme l'expression de $\frac{dT}{Tdx}$ contient ce facteur et d'autres analogues, on voit que la valeur de $\frac{dT}{Tdx}$, calculée dans la supposition que b reste constant, peut être considérée comme suffisamment exacte.

Ce qui précède ne constitue donc pas encore une solution complète de la question. Pour résoudre complètement cette dernière on devrait examiner de plus près ce que deviennent les valeurs de $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ et $\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}$, quand on fait dépendre b non seulement de x, mais aussi de v, et que l'on pose donc:

$$b = b_\infty\left\{1 + \alpha\left(\frac{b_x}{v}\right) + \beta\left(\frac{b_\infty}{v}\right)^2 \text{etc.}\right\},$$

où $b_\infty = (b_1)_\infty (1-x) + (b_2)_\infty x$. Mais je montrerai au chapitre III qu'il n'est pas nécessaire de faire cet examen à fond, pour trouver la valeur exacte de ces grandeurs dans le cas particulier qui nous occupe, celui où la composante principale est dans l'état critique.

II.

Les propriétés des sections de la surface de saturation d'un mélange binaire, au voisinage d'une des composantes.

L'équation différentielle de la surface p, x, T d'un mélange binaire, je l'ai mise sous la forme:

$$v_{21}\, dp = (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} dx_1 + \frac{w_{21}}{T}\, dT.$$

Dans cette équation, $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT}$ est égal à $\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}\right)_{vT} - \frac{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1 \partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}}$.

Pour des valeurs infiniment petites de x_1, on a

$$v_{21} = v_2 - v_1,\ \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2}\right)_{vT} = \frac{MRT}{x_1(1-x_1)},$$

tandis que w_{21} peut être remplacé par la chaleur de vaporisation moléculaire de la composante, que nous représenterons par Mr. Alors l'équation précédente devient:

$$(v_2 - v_1)\, dp = \frac{MRT}{x_1}(x_2 - x_1)\, dx_1 + \frac{Mr}{T}\, dT.$$

Les propriétés de la direction initiale des sections perpendiculaires à l'axe des T, à l'axe des p et à l'axe des x, sont données par cette équation, et complètement déterminées, dès que l'on connaît la valeur de $\frac{x_2 - x_1}{x_1}$.

Si x_1 et v_1 représentent la composition et le volume moléculaire de la phase liquide, et x_2 et v_2 les mêmes grandeurs pour la phase vapeur, l'équation

$$(v_2 - v_1)\, dp = MRT\frac{x_2 - x_1}{x_2}\, dx_2 + \frac{Mr}{T}\, dT$$

se rapporte à la phase vapeur.

Comme on représente d'ordinaire par u la différence entre les volumes

spécifiques du liquide et de la vapeur, on a $v_2 - v_1 = Mu$, et l'équation précédente peut encore s'écrire:

$$udp = RT\frac{x_2 - x_1}{x_1}dx_1 + \frac{r}{T}dT.$$

Pour la section perpendiculaire à l'axe des x, c. à d. pour la composante elle-même, nous trouvons l'équation bien connue de CLAPEYRON:

$$\frac{r}{u} = T\frac{dp}{dT}.$$

Pour cette section, la connaissance de $\frac{x_2}{x_1}$ n'est pas nécessaire, mais elle est absolument indispensable pour les autres sections.

Or, ce rapport est déterminé par la règle qui dit que la valeur de $\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{vT}$ est la même pour les deux phases liquide et vapeur.

De

$$\psi = MRT\{(1-x)\,log\,(1-x) + x\,log\,x\} - \int^{v} pdv + F(T)$$

nous tirons:

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)_{vT} = MRT\,log\,\frac{x}{1-x} - \int\frac{\partial p}{\partial x}dv,$$

et, en exprimant que les valeurs de cette dérivée sont les mêmes pour les deux phases, nous obtenons

$$MRT\,log\,\frac{x_1}{1-x_1} - \int^{v_1}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}dv = MRT\,log\,\frac{x_2}{1-x_2} - \int^{v_2}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}dv$$

ou

$$MRT\,log\,\frac{x_1}{x_2}\,\frac{1-x_2}{1-x_1} = \int_{v_2}^{v_1}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}dv.$$

Pour des valeurs infiniment petites de x_1 et x_2, il vient donc:

$$MRT\,log\,\frac{x_2}{x_1} = \int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}dv.$$

Si nous représentons par $\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)}_{vT}$ une valeur moyenne de $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ entre les volumes v_1 et v_2, nous pouvons encore écrire

$$MRT \log \frac{x_2}{x_1} = (v_2 - v_1) \overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)}_{vT}.$$

Le raisonnement suivant nous conduit à une autre expression encore pour cette valeur moyenne. De la règle de Maxwell

$$p_c (v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} p dv,$$

où p_c représente la tension de la vapeur saturée de la composante, il résulte:

$$\frac{\partial p_c}{\partial x}(v_2 - v_1) + p_c \frac{d(v_2 - v_1)}{dx} = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv + p_c \frac{d(v_2 - v_1)}{dx}$$

ou bien

$$\frac{\partial p_c}{\partial x}(v_2 - v_1) = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dv = (v_2 - v_1) \overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)}_{vT}.$$

La grandeur $\frac{\partial p_c}{\partial x}$ représente l'accroissement moléculaire que subirait la tension de la vapeur saturée, s'il était permis de considérer le mélange comme une substance simple; en admettant maintenant pour p_c la valeur approchée

$$\log p_c = \log p_\varkappa - f \frac{T_\varkappa - T}{T}$$

nous déduisons $\frac{\partial p_c}{\partial x}$ de:

$$\frac{1}{p_c} \frac{\partial p_c}{\partial x} = \frac{1}{p_\varkappa} \frac{\partial p_\varkappa}{\partial x} + \frac{f}{T} \frac{\partial T_\varkappa}{\partial x}.$$

Ecrivons encore provisoirement:

$$MRT \log \frac{x_1}{x_2} = (v_2 - v_1) \frac{\partial p_c}{\partial x}$$

ou bien

$$\frac{x_2}{x_1} = e^{\frac{(v_2 - v_1)\frac{\partial p_c}{\partial x}}{MRT}}.$$

Considérons d'abord la direction initiale des sections perpendiculaires à l'axe des T. Cette direction peut être déduite de:

$\log \left\{ 1 + \frac{v_2 - v_1}{MRT} \frac{dp}{dx_1} \right\} = \frac{v_2 - v_1}{MRT} \frac{\partial p_c}{\partial x}$ pour la branche liquide, et de

$\log \left\{ 1 - \frac{v_2 - v_1}{MRT} \frac{dp_2}{dx_2} \right\} = - \frac{v_2 - v_1}{MRT} \frac{\partial p_c}{\partial x}$ pour la branche vapeur.

A des températures très basses, l'expression $\frac{p(v_2 - v_1)}{MRT}$ est à peu près égale à l'unité, de sorte que:

$$\log \left\{ 1 + \frac{d \log p}{dx_1} \right\} = \frac{\partial \log p_c}{\partial x} = \left[\frac{\partial \log p_\varkappa}{\partial x} - \frac{f}{T} \frac{\partial T_\varkappa}{\partial x} \right],$$

$$\log \left\{ 1 + \frac{d \log p_1}{dx_1} \right\} = - \frac{\partial \log p_c}{\partial x} = - \left[\frac{\partial \log p_\varkappa}{\partial x} - \frac{f}{T} \frac{\partial T_\varkappa}{\partial x} \right].$$

Dans le cas où $\frac{\partial p_c}{\partial x} = 0$, $\frac{dp}{dx_1}$ et $\frac{dp}{dx_2}$ sont également nuls, et il peut donc arriver qu'à l'origine les deux branches de la courbe p, x se touchent, et possèdent une même tangente horizontale.

La condition pour que cette circonstance se produise est:

$$\frac{f}{T} \frac{dT_\varkappa}{dx} = \frac{d \log p_\varkappa}{dx},$$

ce qui peut encore s'écrire:

$$f \frac{T_\varkappa}{T} \left(\frac{1}{a} \frac{da}{dx} - \frac{1}{b} \frac{db}{dx} \right) = \left(\frac{1}{a} \frac{da}{dx} - \frac{2}{b} \frac{db}{dx} \right),$$

ou

$$f\frac{T_{\varkappa}}{T}\frac{d\,log\,T_{\varkappa}}{dx}=\frac{d\,log\,T_{\varkappa}}{dx}-\frac{d\,log\,b}{dx},$$

ou encore

$$\left(f\frac{T_{\varkappa}}{T}-1\right)\frac{d\,log\,T_{\varkappa}}{dx}=-\frac{d\,log\,b}{dx}.$$

Pour $T=\frac{1}{2}T_{\varkappa}$ on a p. ex.

$$\frac{d\,log\,T_{\varkappa}}{dx}+\frac{1}{13}\frac{d\,log\,b}{dx}=0.$$

A des températures relativement élevées, la valeur de l'expression $\frac{p(v_2-v_1)}{MRT}$ est plus petite que l'unité; à la température critique de la composante elle s'annulle même. Dans ce cas, nous pouvons remplacer $log\left(1+\frac{v_2-v_1}{MRT}\frac{dp}{dx_1}\right)$ par $\frac{v_2-v_1}{MRT}\frac{dp}{dx_1}$, et nous trouvons alors:

$$\frac{dp}{dx_1}=\frac{\partial p_c}{\partial x},$$

et de même

$$\frac{dp}{dx_2}=\frac{\partial p_c}{\partial x}.$$

La première conséquence que nous en tirons, c'est qu' à la température critique les deux branches liquide et vapeur ont toujours même tangente et sont donc tangentes l'une à l'autre. La direction initiale est donnée par la grandeur $\frac{\partial p_c}{\partial x}$, ou par $\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}}$. Mais, comme à la température critique $v_2=v_1$, la valeur moyenne de $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ est égale à celle que $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ prend au volume critique. A la température critique nous avons donc:

$$\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T=\left(\frac{dp}{dx_2}\right)_{vT}=\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT},$$

ou bien

$$\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T=\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dx_2}\right)_T=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}=\frac{\partial\,log\,p_c}{\partial x}=-(f-1)\frac{d\,log\,T_x}{dx}+\frac{d\,log\,b}{dx}.$$

Comme seconde conséquence, nous trouvons qu'à la température critique:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -6\left\{\frac{d \log T_k}{dx} + \frac{1}{6}\,\frac{d \log b}{dx}\right\},$$

une relation dont j'ai fait usage au chap. I (p. 126), mais sans la justifier alors.

Nous aurions pu arriver immédiatement à la conclusion que $\left(\frac{dp}{dx_1}\right)_T$ et $\left(\frac{dp}{dx_2}\right)_T$ sont égaux à $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{pT}$ au point critique, sans faire un aussi long détour. Et l'on peut dire la même chose de la relation $\left(\frac{dp}{dT}\right)_x = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}$ au point critique.

Considérons d'abord une substance simple. Passons d'une phase homogène à une autre, en donnant à v l'accroissement dv et à T l'accroissement dT; alors

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT.$$

Si $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$, comme c'est le cas au point critique,

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT,$$

de sorte que chaque $\frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, même pour ces variations-là où le volume lui-même change, comme c'est le cas pour la vapeur saturée. Il résulte de là la propriété bien connue, qu'au point critique on a pour la vapeur saturée $\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$.

Opérons maintenant ce passage d'une phase homogène à une autre avec un mélange binaire, v subissant l'accroissement dv, T l'accroissement dT et x l'accroissement dx; alors:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT} dv + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx.$$

Mais, au point critique de la composante, on a $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT} = 0$, de sorte que

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx,$$

même quand la variation est accompagnée d'un changement de volume. L'équation différentielle de la surface de saturation:

$$v_{21}\, dp = \frac{w_{21}\, dT}{T} + (x_2 - x_1)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^{\,2}}\right)_{pT} dx_1$$

exprime le passage d'une phase liquide homogène à une autre, et l'on a de même

$$v_{12}\, dp = \frac{w_{12}\, dT}{T} + (x_1 - x_2)\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^{\,2}}\right)_{pT} dx_2$$

pour exprimer le passage d'une vapeur homogène à une vapeur suivante.

Dans le cas où la première phase liquide et la première phase gazeuse appartiennent à la composante à l'état critique, les trois dernières équations doivent être identiques, de sorte que $\frac{w_{21}}{Tv_{21}} = \frac{w_{12}}{Tv_{12}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}$, ou $\frac{r}{Tu} = \frac{-r}{-Tu} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}$.

Au point critique de la composante, on a de même

$$\frac{x_2 - x_1}{v_{21}}\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^{\,2}}\right)_{pT} = \frac{x_1 - x_2}{v_{12}}\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_2^{\,2}}\right)_{pT} = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT},$$

ainsi que je l'ai prouvé ci-dessus.

Il résulte de l'équation générale:

$$\frac{x_2}{x_1} = e^{\frac{v_2 - v_1}{MRT}\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}}}$$

que, si $v_2 - v_1$ est infiniment petit,

$$\frac{x_2 - x_1}{x_1} = \frac{v_2 - v_1}{MRT}\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}},$$

de sorte que

$$\left(\frac{x_2-x_1}{x_1}\,\frac{MRT}{v_2-v_1}\right)_{\varkappa}=\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}.\ ^{1)}$$

Si l'on trace, à des températures relativement basses, les directions initiales de la courbe p, x pour les phases liquide et vapeur, on trouve en général qu'elles sont différentes. Entre les directions est comprise

[1]) Bien qu'il ne s'agisse pour le moment que des propriétés des mélanges dans le voisinage de la surface de saturation, je désire cependant faire une remarque étrangère à la question qui nous occupe. Elle se rapporte à des mélanges dont le deux phases liquide et vapeur ont même composition, mélanges dont on sait qu'ils offrent plus d'une propriété que les composantes possèdent aussi. A ces mélanges aussi on peut appliquer l'équation

$MRT\,log\,\frac{x_2}{x_1}=\int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}dv$, ou $MRT\,log\,\frac{x_2}{x_1}\,\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}}$. Comme dans ces cas $\frac{x_2}{x_1}=1$, on a aussi $\overline{\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}}=0$. Pour des mélanges où cette égalité est satisfaite dans les circonstances critiques, $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ est donc nul. Comme $\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}=\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT}$ s'annulle alors également, il faut aussi que $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{vT}$ soit nul, et il résulte alors de

$$dp=\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT}dv+\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}dx+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}dT$$

que

$$\frac{dp}{dT}=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx}.$$

J'ai déjà tiré de là, en 1895, cette remarque, qu'au point où la courbe de plissement est rencontrée par la ligne que l'on appelle parfois la ligne de Konowalow, il doit y avoir contact entre ces lignes, et que de plus on doit avoir, tout comme pour une substance simple, $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}=7$ environ.

J'ajouterai maintenant qu'il résulte de $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}=0$, comme je viens de le déduire ci-dessus:

$$\frac{d\ log\ T_\varkappa}{dx}+\frac{1}{6}\,\frac{d\ log\ b}{dx}=0,$$

et non

$$\frac{d\ log\ T_\varkappa}{dx}+\frac{1}{3}\,\frac{d\ log\ b}{dx}=0,$$

comme cela serait le cas si b restait constant. M. Quint a déjà fait remarquer que cette dernière équation n'était pas satisfaite dans ses observations. Il m'a communiqué que la précédente s'accorde mieux avec elles.

celle de la ligne qui exprime la variation de la grandeur p_c. Quand cette dernière ligne va en s'élevant, il en est de même des deux autres, et inversement. Si on dit que la composante additionnelle est la plus volatile des deux quand elle fait augmenter la grandeur p_c, on a cette règle générale que $\frac{dp}{dx_1}$ et $\frac{dp}{dx_2}$ sont positifs quand la composante additionnelle est plus volatile que la substance pure, et inversement.

En général, ces trois directions vont en se rapprochant à mesure que la température s'élève, et à la température critique elles coïncident. Il y a pourtant une exception à faire à ce rapprochement des directions par élévation de température, pour le cas où il y a une certaine température à laquelle $\frac{\partial p_c}{\partial x} = 0$. Dans ce cas les trois directions en question coïncident à cette température particulière; or, comme elles doivent coïncider de nouveau pour $T = T_k$ et que la quantité $\frac{\partial p_c}{\partial x}$ varie avec T, elles devront nécessairement s'écarter de nouveau jusqu'à un certain maximum, pour se rapprocher ensuite.

La règle relative au rapprochement des directions, on pourrait la déduire de la manière suivante, plus précise d'ailleurs. D'après ce qui précède, nous pouvons mettre immédiatement $\frac{\partial p}{\partial x_1}$ sous la forme:

$$\frac{\frac{dp}{dx_1}}{\frac{dp_c}{dx}} = \frac{e^{\frac{p_c(v_2 - v_1)}{MRT}\frac{d\,log\,p_c}{dx}} - 1}{\frac{p_c(v_2 - v_1)}{MRT}\frac{d\,log\,p_c}{dx}},$$

ou bien, si nous posons $\frac{p_c(v_2 - v_1)}{MRT}\frac{d\,log\,p_c}{dx} = k$ et $\frac{\frac{dp}{dx_1}}{\frac{dp_c}{dx}} = U$,

$$U = \frac{e^k - 1}{k}$$

d'où résulte:

$$\frac{dU}{dT} = \frac{1}{k}\frac{dk}{dT}\left\{e^k - \frac{e^k - 1}{k}\right\}.$$

Le facteur $\left(e^k - \frac{e^k - 1}{k}\right)$ est toujours positif quand k est positif,

et toujours négatif quand k est négatif; il s'annulle donc pour $k = 0$ seulement. Or, $k = 0$ ne se rencontre qu'à la température critique et dans le cas où $\frac{\partial p_c}{\partial x} = 0$. Pour toute autre valeur de k, $\frac{dU}{dT}$ ne peut s'annuler que si $\frac{dk}{dT} = 0$. Si cette dérivée s'annulle, il y a un maximum ou un minimum pour $\frac{\frac{dp}{dx_1}}{\frac{dp_c}{dx}}$, et la variation de cette grandeur avec la température peut changer de signe. Inversement, si $\frac{dk}{dT}$ ne peut pas s'annuler, il ne peut pas se produire de changement de signe.

De $k = \frac{p_c(v_2 - v_1)}{MRT} \frac{d \log p_c}{dx}$ on déduit comme condition pour $\frac{dk}{dT} = 0$:

$$\frac{d \log p_c}{dx} \frac{d\left[\frac{p_c(v_2 - v_1)}{MRT}\right]}{dT} + \frac{p_c(v_2 - v_1)}{MRT} \frac{d^2 \log p_c}{dT dx} = 0.$$

Or

$$\log p_c = \log p_\varkappa - f\frac{T_\varkappa - T}{T},\quad \frac{d \log p_c}{dx} = \frac{d \log p_\varkappa}{dx} - \frac{f}{T}\frac{dT_\varkappa}{dx},\quad \frac{d^2 \log p_c}{dx\, dT} = \frac{f}{T^2}\frac{dT_\varkappa}{dx}.$$

Posons $\frac{d \log p_\varkappa}{dx} = \frac{f}{T_1}\frac{dT_\varkappa}{dx}$, où T_1 peut prendre toutes les valeurs depuis $-\infty$ jusqu'à $+\infty$; alors $\frac{dk}{dT} = 0$ peut encore s'écrire:

$$-\frac{Td\left[\frac{p_c(v_2 - v_1)}{MRT}\right]}{\left[\frac{p_c(v_2 - v_1)}{MRT}\right]dT} = \frac{\frac{1}{T}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}} = \frac{1}{\frac{T}{T_1} - 1}.$$

Le premier membre de cette équation est toujours positif. Aux basses températures il est presque nul, et près de la température critique il devient infiniment grand. Il faut donc que le second membre aussi soit positif. Pour que cette équation soit satisfaite, il faut donc $T_1 < T$, mais positif. Dans tous les cas où T_1 est négatif, $\frac{dk}{dT}$ ne saurait donc

s'annuler et il ne se produit pas de changement de signe dans la variation de $\dfrac{\dfrac{dp}{dx_1}}{\dfrac{dp_c}{dx}}$ avec la température.

Le changement de signe se produit donc uniquement, quand dans l'équation :

$$\frac{d \log p_\varkappa}{dx} = \frac{f}{T_1} \frac{dT_\varkappa}{dx}.$$

T_1 est compris entre 0 et $T_\varkappa$. Les deux valeurs extrêmes donnent, pour $T_1 = 0$ la valeur de $\dfrac{dT_\varkappa}{dx} = 0$ et pour $T_1 = T_\varkappa$ la valeur de $\dfrac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} = -\dfrac{1}{6}\dfrac{db}{bdx}$, donc les limites bien connues des mélanges pour lesquels $\dfrac{dp_c}{p_c\, dx}$ peut être égal à 0.

La direction initiale des sections perpendiculaires à l'axe des p est donnée par les équations

$$-\frac{1}{T}\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_p = \frac{RT}{r}\left\{\frac{x_2 - x_1}{x_1}\right\} = \frac{RT}{r}\left\{e^{\frac{u}{RT}\frac{dp_c}{dx}} - 1\right\}$$

et

$$-\frac{1}{T}\left(\frac{dT}{dx_2}\right)_p = \frac{RT}{r}\left\{\frac{x_2 - x_1}{x_2}\right\} = \frac{RT}{r}\left\{1 - e^{-\frac{u}{RT}\frac{dp_c}{dx}}\right\}.$$

Toutes deux donnent, à la température critique de la composante,

$$-\left(\frac{dT}{Tdx}\right)_p = \frac{RT}{r}\frac{u}{RT}\frac{dp_c}{dx} = \frac{u}{r}\frac{dp_c}{dx} = \frac{\dfrac{1}{p_c}\dfrac{dp_c}{dx}}{\dfrac{T}{p}\dfrac{dp}{dT}} = \frac{1}{7}\frac{1}{p_c}\left(\frac{dp_c}{dx}\right)_\varkappa.$$

D'après des résultats antérieurs, nous pouvons encore écrire :

$$-\frac{1}{T}\left(\frac{dT}{dx_\varkappa}\right)_p = -\frac{6}{7}\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx_\varkappa} + \frac{1}{6}\frac{1}{b}\frac{db}{dx_\varkappa}\right\}.$$

III.

La valeur numérique exacte des propriétés de la ligne de plissement, au voisinage d'une des composantes.

Dans les deux premiers chapitres on trouve une nouvelle preuve, que le traitement par voie thermodynamique de pareilles questions permet d'en trouver une solution complète et générale; mais on y voit aussi que la connaissance de l'équation d'état est indispensable pour le calcul de valeurs numériques, dans des cas particuliers. Dans quelques cas il suffit d'employer une équation d'état approchée, mais, quand le degré de condensation de la matière devient aussi fort qu'à l'état critique p. ex., les valeurs numériques, fournies par l'équation approchée, peuvent s'écarter beaucoup de la réalité. Tel est le cas, en particulier, pour des grandeurs qui se rapportent au volume, ou sont du moins en rapport intime avec lui. C'est ainsi p. ex. que l'on sait que le volume critique d'une substance simple n'est pas égal à $3\,b$, ce qui est la valeur fournie par l'équation d'état où b reste constant, mais que ce volume est plutôt voisin de $2\,b$. On peut rendre compte de cet écart par une variabilité de b, notamment par une diminution de b avec le volume. D'ailleurs, pour les mélanges b dépend en outre de la composition. L'expression de la grandeur $\frac{db}{dx}$ est du reste compliquée, et on doit la distinguer en général de $\left(\frac{db}{dx}\right)_v$. Si l'on connaissait exactement la façon dont b dépend du volume et de la composition, il ne se présenterait pas d'autres difficultés que des calculs longs et compliqués. Mais on sait que la façon dont b dépend de v n'est pas encore déterminée avec certitude, même pour les substances pures; dans tous les cas, nous ne connaissons pas encore la valeur numérique des grandeurs qui figurent dans des formules données pour b. Voilà pourquoi j'ai cru tout d'abord, que notre ignorance à ce sujet nous empêcherait de déduire avec une certitude absolue, par voie théorique, les propriétés de la ligne de plissement à ses extrémités, et aussi d'établir les valeurs numériques. Mais j'ai reconnu plus tard que, pour déterminer exactement ces propriétés et ces valeurs numériques, nous n'avons pas besoin de connaître la manière dont b dépend de v et x; il suffit notamment

de connaître deux grandeurs, relatives à l'état critique d'une substance pure, et qui ont été déterminées expérimentalement.

Je représenterai par f la valeur que prend l'expression $\frac{T}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ au point critique de la composante, et par $\varkappa$ le coefficient critique, de sorte que $MRT_\varkappa = \varkappa\,(pv)_\varkappa$.

Il résulte alors, de $p = \frac{MRT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$, $\frac{MRT}{p(v-b)} = f$ et $\frac{a}{pv_2} = f - 1$.

L'égalité $MRT = \varkappa\, pv = f\,(v-b)\,p$ conduit à la valeur suivante du volume critique;

$$v = \frac{f}{f-\varkappa}\,b\,;$$

comme nous supposons maintenant que b varie avec le volume, nous ne devons pas perdre de vue que, dans cette expression, b représente la valeur que prend cette grandeur au point critique. Posant $f = 7$ et $\varkappa = \frac{15}{4}$, il vient $\frac{v}{b} = \frac{28}{13}$, tandis que $f = 4$ et $\varkappa = \frac{8}{3}$ donnent $\frac{v}{b} = 3$. M. Keesom a trouvé pour l'anhydride carbonique $f = 6{,}7$ et $\varkappa = 3{,}56$, ce qui donne $\frac{v}{b} = \frac{6{,}7}{3{,}14} = 2{,}134$.

Si l'on substitue cette valeur de v dans $MRT = \varkappa\, pv$, on trouve

$$MRT = pb\,\frac{\varkappa f}{f-\varkappa}.$$

Avec $f = 4$ et $\varkappa = \frac{8}{3}$ le coefficient de $pb = 8$, et avec $f = 7$ et $\varkappa = \frac{15}{4}$ ce coefficient prend une valeur légèrement différente, savoir $8\,\frac{1}{13}$. Pour calculer la valeur de b à l'état critique, on a donc :

$$b = \frac{MRT}{p}\,\frac{f-\varkappa}{\varkappa f} \text{ ou } \frac{T_\varkappa}{p_\varkappa}\,\frac{1}{273}\,\frac{f-\varkappa}{\varkappa f}.$$

Si l'on substitue la valeur de v dans l'équation $\frac{a}{pv^2} = f - 1$, on trouve :

$$p = \frac{a}{b^2 \cdot \frac{f^2(f-1)}{(f-\varkappa)^2}}.$$

Le coefficient de b^2, qui avec $f=4$ et $\varkappa = \frac{8}{3}$ prend la valeur bien connue 27, prend avec $f=7$ et $\varkappa = \frac{15}{4}$ une valeur un peu plus forte que 27,8.

Si l'on substitue les valeurs trouvées pour p et v dans $MRT = \varkappa pv$, on trouve

$$MRT = \frac{a}{b} \frac{\varkappa(f-\varkappa)}{f(f-1)}.$$

Posant encore une fois $f=4$ et $\varkappa = \frac{8}{3}$ il vient $MRT = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$, tandis qu'avec $f=7$ et $\varkappa = \frac{15}{4}$ le coefficient de $\frac{a}{b}$ est égal à $\frac{1}{3{,}446}$, ce qui est de nouveau peu différent de $\frac{8}{27} = \frac{1}{3.375}$.

Pour calculer a au moyen des valeurs critiques de T et p, nous avons la formule:

$$a = \frac{(MRT)^2}{p} \frac{f-1}{\varkappa^2}.$$

Le facteur $\frac{f-1}{\varkappa^2}$ devient égal à $\frac{27}{64} = \frac{1}{2{,}37}$ quand $f=4$ et $\varkappa = \frac{8}{3}$. Avec $f=7$ et $\varkappa = \frac{15}{4}$ il prend de nouveau une valeur peu différente, savoir $\frac{96}{225} = \frac{1}{2{,}34}$.

Dans l'état critique $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$. Il s'ensuit que:

$$\frac{MRT}{(v-b)^2}\left(1 - \frac{\partial b}{\partial v}\right) = 2\frac{a}{v^3},$$

ou bien, après substitution des valeurs trouvées pour MRT et v:

$$1 - \frac{\partial b}{\partial v} = 2\,\frac{\varkappa(f-1)}{f^2}.$$

Pour $f = 4$ et $\varkappa = \frac{8}{3}$ il en résulte évidemment $\frac{\partial b}{\partial v} = 0$, tandis que $f = 7$ et $\varkappa = \frac{15}{4}$ donnent:

$$1 - \frac{\partial b}{\partial v} = \frac{45}{49}.$$

Dans l'état critique on a aussi $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0$. Il en résulte:

$$-b\,\frac{\partial^2 b}{\partial v^2} = 2\,\frac{\varkappa\,(f-1)\,(f-\varkappa)\,(f-4)}{f^4}.$$

Pour $f = 4$ et $\varkappa = \frac{8}{3}$ cette valeur s'annulle évidemment. Pour $f = 7$ et $\varkappa = \frac{15}{4}$ on trouve:

$$-b\,\frac{\partial^2 b}{\partial v^2} = 0{,}1827 \text{ [1]}.$$

Passons maintenant au calcul de $\frac{dT}{Tdx}$ au commencement de la ligne de plissement. Nous avons la formule:

$$\frac{dT}{Tdx_0} = \frac{\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x\,\partial v}\right)_T + \frac{1}{MRT}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2_{vT}}{-\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}},$$

et nous avons donc à déterminer $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$ et $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x\,\partial v}\right)_T$ pour l'état critique,

[1] Cette valeur élevée de $-b\,\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}$ nous fait supposer que la formule, qui exprime la variation de b avec le volume, a une forme tellement compliquée, qu'on ne saurait la développer en série suivant les puissances croissantes de $\left(\frac{b_\infty}{v}\right)$.

mais dans l'hypothèse que b varie avec le volume, et que $\frac{db}{dx}$ prend diverses valeurs, qui dépendent de la variation du volume.

D'abord:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = \frac{MRT\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v}{(v-b)^2} - \frac{da}{dx}\frac{1}{v^2} = -\frac{a}{v^2}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{MRT}{a}\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v \frac{v^2}{(v-b)^2}\right\}.$$

Nommons $\frac{db}{dx}$ la valeur de la variation de b avec x, quand nous laissons varier le volume de telle manière, que le volume soit toujours dans l'état que nous pouvons qualifier d'état critique du mélange homogène; alors:

$$\frac{db}{dx} = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v + \frac{\partial b}{\partial v}\left(\frac{dv}{dx}\right)_\varkappa$$

et, comme $v_\varkappa = b\frac{f}{f-\varkappa}$, $\left(\frac{dv}{dx}\right)_\varkappa = \frac{db}{dx}\frac{f}{f-\varkappa}$, si f et $\varkappa$ sont des constantes ainsi que l'exige la loi des états correspondants. Nous trouvons ainsi:

$$\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v = \left(1 - \frac{\partial b}{\partial v}\frac{f}{f-\varkappa}\right)\frac{db}{dx}.$$

Mais nous devons connaître:

$$\frac{MRT}{a}\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v \frac{v^2}{(v-b)^2} = \frac{MRT}{\frac{a}{b}}\frac{v^2}{(v-b)^2}\left\{\frac{f\left(1-\frac{\partial b}{\partial v}\right)-\varkappa}{f-\varkappa}\right\}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}.$$

Remplaçons MRT, v et $1 - \frac{\partial b}{\partial v}$ par les valeurs trouvées ci-dessus; nous trouvons alors $\frac{f-2}{f-1}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}$, de sorte que:

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -\frac{a}{pv^2}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{f-2}{f-1}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right\}$$

ou bien

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{dx}\right) = -(f-1)\left\{\frac{d\log\frac{a}{b}}{dx} + \frac{1}{f-1}\frac{d\log b}{dx}\right\}.$$

Cette valeur dépend à un haut degré de la valeur de f.

Avec $f = 4$ on trouve $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -3\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{1}{3}\frac{db}{bdx}\right\}$.

Avec $f = 7$ au contraire $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -6\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{1}{6}\frac{db}{bdx}\right\}$.

Dans le chapitre précédent, je suis arrivé à la même valeur en posant que dans les circonstances critiques $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_v$ et $\frac{dp_c}{dx}$ sont identiques, et en faisant usage de la formule empirique: $-\log\frac{p_c}{p_\varkappa} = f\frac{T_\varkappa - T}{T}$. Il résulte notamment de cette formule que

$$\frac{dp_c}{p_c dx} = \frac{dp_\varkappa}{p_\varkappa dx} - f\frac{dT_\varkappa}{Tdx}$$

ou

$$\frac{1}{p_\varkappa}\frac{dp_c}{dx} = \frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx} - f\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx}$$

ou encore

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -(f-1)\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{1}{f-1}\frac{db}{bdx}\right\}.$$

Mais on peut arriver à cette relation d'une manière bien plus simple encore.

Il résulte de

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{xT} = 0$$

que, quand on pose dT égal à $dT_\varkappa$ ($dT_\varkappa$ étant la variation de la température critique du mélange supposé homogène),

$$\frac{1}{p_\varkappa}\frac{dp}{dx} = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} + \left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx},$$

donc

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = \frac{1}{p_\varkappa}\frac{dp_\varkappa}{dx} - f\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx}.$$

Cette manière de déduire cette relation n'est pas seulement préférable parce qu'elle est plus courte, mais aussi parce qu'elle est indépendante

de la question si la loi des états correspondants est applicable ou non. Dans cette déduction, la valeur de f est celle qui se rapporte à la composante.

Mais, outre la valeur de $\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT}$, nous avons encore à déterminer celle de $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T$. Pour cette dernière grandeur nous trouvons:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T = -2\frac{MRT}{(v-b)^3}\left(1-\frac{\partial b}{\partial v}\right)\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v + MRT\frac{\frac{\partial^2 b}{\partial x \partial v}}{(v-b)^2} + 2\frac{\frac{da}{dx}}{v^3}$$

ou

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T = \frac{2a}{v^3}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{MRT}{a}\frac{v^3}{(v-b)^3}\left(1-\frac{\partial b}{\partial v}\right)\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v + \frac{MRT}{2a}\frac{v^3}{(v-b)^2}\frac{\partial^2 b}{\partial x \partial v}\right\}.$$

La seule inconnue dans cette expression, c'est la grandeur $\frac{\partial^2 b}{\partial x \partial v}$. Nous la déterminons par l'équation:

$$\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_v = \left\{1 - \frac{\partial b}{\partial v}\frac{f}{f-\varkappa}\right\}\frac{db}{dx},$$

d'où l'on tire:

$$\frac{\partial^2 b}{\partial x \partial v} = -b\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}\frac{f}{f-\varkappa}\left(\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right).$$

Substituant les valeurs, trouvées précédemment pour MRT, v, $\left(1-\frac{\partial b}{\partial v}\right)$ et $-b\frac{\partial^2 b}{\partial v^2}$, dans l'expression de $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T$, on trouve comme valeur du second terme $-\frac{1}{b}\frac{db}{dx}2\frac{(f-2)}{f}$ et comme valeur du troisième $+\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\frac{f-4}{f}$.

Comme valeur de $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T$ on trouve ainsi:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T = \frac{2a}{v^3}\left\{\frac{1}{a}\frac{da}{dx} - \frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right\}$$

ou bien

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T = \frac{2a}{v^3}\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx},$$

et pour $\dfrac{\left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T}{-\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}}$ on arrive à la valeur bien simple $\dfrac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx}$; cette dernière est exactement la même que celle qui résulte de l'équation d'état où b est considéré comme une constante. Cela fait prévoir qu'il doit être possible de déduire cette relation de relations purement thermodynamiques, c. à d. indépendantes de la connaissance de l'équation d'état. Tel est réellement le cas.

Considérons la grandeur $\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. A l'état critique de la composante elle est nulle. Passons de cette phase critique homogène à une autre, obtenue en donnant au volume l'accroissement dv, à la composition l'accroissement dx et à la température l'accroissement dT.

Si nous prenons de nouveau pour dT le $dT_\varkappa$, c. à d. si nous admettons que le mélange contenant dx molécules de deuxième espèce se trouve de nouveau dans l'état de la phase critique homogène, la valeur de $\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ est encore nulle.

Or, de

$$d\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{Tx} dv + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T dx + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\right)_x dT_\varkappa$$

il résulte que:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x \partial v}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\right)_x \frac{dT_\varkappa}{dx},$$

puisque $d\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ et $\left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{Tx}$ sont nuls; et la relation:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) - p = \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}$$

donne:

$$T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T}\right) = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v^2}.$$

Nous retrouvons ainsi la relation que nous avons déduite ci-dessus, mais par voie exclusivement thermodynamique.

Comme nous avons trouvé, également par voie thermodynamique:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} = -fp\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} - \frac{1}{f}\frac{dp_\varkappa}{p_\varkappa dx}\right\}$$

on peut écrire, sans faire usage d'aucune équation d'état:

$$\frac{dT}{T\,dx_0} = \frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} - \frac{f^2p^2}{MRT\dfrac{\partial^2\varepsilon}{\partial v^2}}\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} - \frac{1}{f}\frac{dp_\varkappa}{p_\varkappa\,dx}\right\}^2.$$

On peut mettre le facteur $-\dfrac{f^2\,p^2}{MRT\dfrac{\partial^2\varepsilon}{\partial v^2}}$ sous une forme bien simple, mais pour en déterminer la valeur on a besoin de l'équation d'état. Si l'on écrit $fp = \dfrac{MRT}{v-b}$ et $\dfrac{\partial^2\varepsilon}{\partial v^2} = -2\dfrac{a}{v^3}$ ce facteur devient égal à $\dfrac{MRT}{(v-b)^2}:\dfrac{2a}{v^3}$, et comme il résulte de $\left(\dfrac{\partial p}{\partial v}\right) = 0$ que $\dfrac{MRT}{(v-b)^2}\left(1-\dfrac{\partial b}{\partial v}\right) = \dfrac{2a}{v^3}$, on obtient:

$$-\frac{f^2p^2}{MRT\dfrac{\partial^2\varepsilon}{\partial v^2}} = \frac{1}{1-\dfrac{\partial b}{\partial v}} = \frac{f^2}{2\varkappa(f-1)};$$

avec $f = 7$ et $\varkappa = \dfrac{15}{4}$ ce facteur prend la valeur $\dfrac{49}{45}$. On a donc:

$$\frac{dT}{Tdx_0} = \frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa\,dx} + \frac{49}{45}\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} - \frac{1}{7}\frac{dp_\varkappa}{p_\varkappa dx}\right\}^2.$$

Introduisant la grandeur b au lieu de $p_\varkappa$, on trouve:

$$\frac{dT}{Tdx_0} = \frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{f-1}{2\varkappa}\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{1}{f-1}\frac{db}{bdx}\right\}^2.$$

Avec $f = 4$ et $\varkappa = \dfrac{8}{3}$ on trouve de nouveau $\dfrac{f-1}{2\varkappa} = \dfrac{9}{16}$, mais, avec $f = 7$ et $\varkappa = \dfrac{15}{4}$ la valeur de $\dfrac{f-1}{2\varkappa}$ s'élève à 0,8. Avec $f = 6{,}7$ et $\varkappa = 3{,}56$ (d'après les déterminations de M. Keesom pour l'anhydride

carbonique) la valeur ne diffère pas sensiblement de 0,8. Si l'on emploie les valeurs $\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} = -0{,}493$, $\frac{1}{b}\frac{db}{dx} = -0{,}271$, $f = 6{,}7$ et $\varkappa = 3{,}56$ pour calculer celle de $\frac{dT}{Tdx_0}$, on trouve $-0{,}259$. Il est vrai que la valeur 0,259 est plus petite que celles déduites des observations de M. KEESOM: 0,284 pour $x = 0{,}1047$ et 0,304 pour $x = 0{,}1994$; mais on ne doit pas perdre de vue que la valeur ainsi calculée ne convient qu'au cas limite $x = 0$, et l'on remarquera que la valeur déduite des observations est d'autant plus grande que x est plus grand.

Il résulte de tout ceci que, bien que l'on ne puisse pas se passer complètement de l'équation d'état pour le calcul de $\frac{dT}{Tdx_0}$ le long de la courbe de plissement, il n'est du moins pas nécessaire de connaître la forme de la grandeur b.

Pour calculer la grandeur $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ au commencement de la courbe de plissement, on déduit de la formule:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{vT} dx + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{vx} dT$$

la relation:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{pl} = \frac{T}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{Tv}\frac{Tdx_0}{dT}$$

ou

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{pl} = f + \frac{-(f-1)\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{1}{(f-1)}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right\}}{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{f-1}{2\varkappa}\left\{\frac{dT_\varkappa}{T_\varkappa dx} + \frac{1}{(f-1)}\frac{1}{b}\frac{db}{dx}\right\}^2}.$$

Pour des mélanges d'oxygène et d'anhydride carbonique, la valeur numérique est:

$$\left(\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}\right)_{pl} = 6{,}7 + \frac{-5{,}7\{-0{,}493 - 0{,}047\}}{-0{,}259} = 6{,}7 - 11{,}28 = -4{,}58.$$

D'après ses observations relatives à $x = 0{,}1047$, M. KEESOM a trouvé $-6{,}3$, et la valeur trouvée pour $x = 0{,}1995$ est $-6{,}08$.

Quand on fait le produit de $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ et $\frac{dT}{Tdx}$, on trouve la valeur de $\frac{1}{p}\frac{dp}{dx}$ pour le commencement de la ligne de plissement. Or, comme $\frac{T}{p}\frac{dp}{dT}$ et $\frac{dT}{Tdx}$ sont tous deux négatifs pour des mélanges d'oxygène et d'anhydride carbonique, la valeur de $\left(\frac{1}{p}\frac{dp}{dx}\right)_{pl}$ est positive.

SUR LE QUOTIENT DE DEUX FONCTIONS BESSELIENNES SUCCESSIVES

PAR

W. KAPTEYN.

1. Si $I^{\nu}(z)$ et $I^{\nu+1}(z)$ sont deux fonctions Besseliennes successives de première espèce, le quotient de ces deux fonctions peut s'écrire:

$$\frac{I^{\nu+1}(z)}{I^{\nu}(z)} = f_1 z + f_2 z^3 + f_3 z^5 + f_4 z^7 + \ldots.$$

Nous nous proposons de déterminer le terme général de ce développement. EULER et JACOBI se sont déjà occupés de cette question [1], mais, au lieu du terme général, il se sont contentés de donner les premiers termes du développement, savoir:

$$f_1 = \frac{1}{2(\nu+1)}$$

$$f_2 = \frac{1}{2^3(\nu+1)^2(\nu+2)}$$

$$f_3 = \frac{1}{2^4(\nu+1)^3(\nu+2)(\nu+3)}$$

$$f_4 = \frac{5\nu+11}{2^7(\nu+1)^4(\nu+2)^2(\nu+3)(\nu+4)}$$

$$f_5 = \frac{7\nu+19}{2^8(\nu+1)^5(\nu+2)^2(\nu+3)(\nu+4)(\nu+5)}.$$

etc.

Nous partirons de la fraction continue, bien connue,

[1]) NIELSEN, Handbuch der Cylinderfunctionen, p. 358.

$$\frac{I^{\nu+1}}{I^{\nu}} = \cfrac{z}{2(\nu+1) - \cfrac{z^2}{2(\nu+2) - \cfrac{z^2}{2(\nu+3)\ \text{etc.}}}}$$

dont les réduites successives sont:

$$\frac{p_1}{q_1} = \frac{z}{2(\nu+1)}$$

$$\frac{p_2}{q_2} = \frac{2(\nu+2)z}{2^2(\nu+1)(\nu+2) - z^2}$$

$$\frac{p_3}{q_3} = \frac{[2^2(\nu+2)(\nu+3) - z^2]\,z}{2^3(\nu+1)(\nu+2)(\nu+3) - 2^2(\nu+2)z^2}$$

etc.

Si on développe suivant les puissances croissantes de z, on trouve immédiatement:

$$\frac{p_1}{q_1} = \frac{z}{2(\nu+1)}$$

$$\frac{p_2}{q_2} = \frac{z}{2(\nu+1)} + \frac{z^3}{2^3(\nu+1)^2(\nu+2)} + \ldots$$

$$\frac{p_3}{q_3} = \frac{z}{2(\nu+1)} + \frac{z^3}{2^3(\nu+1)^2(\nu+2)} + \frac{z^5}{2^3(\nu+1)^2(\nu+2)(\nu+3)} + \ldots$$

etc.

En opérant de cette façon, on retrouve dans $\frac{p_n}{q_n}$ les $n-1$ premiers termes du développement de $\frac{p_{n-1}}{q_{n-1}}$, et notre question revient donc à déterminer le n^e terme dans le développement de $\frac{p_n}{q_n}$. Si nous remarquons que la série $\frac{p_2}{q_2}$ n'est convergente que dans le cas où mod. $z < 2\sqrt{(\nu+1)(\nu+2)}$, la série $\frac{p_3}{q_3}$ dans le cas où mod. $z < \sqrt{2(\nu+1)(\nu+3)}$ etc., il est clair que ces valeurs convergent, à mesure que n augmente, de plus en plus vers la plus petite racine positive de $I^{\nu}(z) = 0$, en exceptant du moins zéro.

Si l'on compare ce résultat avec le théorème de SCHAFHEITLIN [1],

[1]) Journ. f. Math., Bd. 114, p. 40.

qui dit que la première racine de $I^{\nu}(z) = 0$ est plus petite que $\sqrt{2(\nu+1)(\nu+3)}$, on reconnaît que l'on trouve pour cette racine une limite supérieure plus rapprochée encore, en employant les racines de $q_4, q_5 \ldots$, savoir

$$\sqrt{6(\nu+2)(\nu+3) - 2\sqrt{(\nu+2)(\nu+3)(5\nu^2+25\nu+38)}}$$

$$\frac{2}{3}\sqrt{6(\nu+2)(\nu+4) - 3\sqrt{(\nu+2)(\nu+4)(\nu^2+6\nu+17)}}$$

etc.

2. Si, dans la fraction continue qui est l'expression de $\frac{I^{\nu+1}}{I^{\nu}}$, on pose

$$-z^2 = x \qquad 2(\nu+p) = a_p \; (p = 1, 2, 3 \ldots)$$

il vient

$$F(x) = -\frac{z\,I^{\nu+1}}{I^{\nu}} = \cfrac{x}{a_1 + \cfrac{x}{a_2 + \cfrac{x}{a_3 + \text{etc.}}}}$$

$$= f_1\, x - f_2\, x^2 + f_3\, x^3 - \ldots .$$

Occupons-nous d'abord de la détermination du coefficient général dans le développement

$$\cfrac{x}{a_1 + \cfrac{x}{a_2 + \text{etc.}}} = f_1\, x - f_2\, x^2 + f_3\, x^3 - \ldots$$

Pour revenir à notre problème, nous n'aurons qu'à remplacer, dans les resultats, les valeurs de a_p par $2(\nu+p)$.

Nommons les réduites successives:

$$\frac{P_1}{Q_1} = \frac{x}{a_1}$$

$$\frac{P_2}{Q_2} = \frac{a_2\, x}{a_1\, a_2 + x}$$

$$\frac{P_3}{Q_3} = \frac{(a_2\, a_3 + x)\, x}{a_1\, a_2\, a_3 + (a_1 + a_3)\, x}$$

etc.; il résulte alors de ce qui précède que:

$$(1)\ \frac{P_{2n}}{Q_{2n}} = f_1\, x - f_2\, x^2 + f_3\, x^3 - \ldots - f_{2n}\, x^{2n} + k_{2n+1}\, x^{2n+1} - .$$

$$(2)\ \frac{P_{2n+1}}{Q_{2n+1}} = f_1\, x - f_2\, x^2 + f_3\, x^3 - \ldots - f_{2n}\, x^{2n} +$$
$$+ f_{2n+1}\, x^{2n+1} - l_{2n+2}\, x^{2n+2} + \ldots$$

Si l'on y pose

$$\begin{aligned} P_{2n} &= m_1\, x + m_2\, x^2 + \ldots + m_n\, x^n \\ Q_{2n} &= \mu_0 + \mu_1\, x + \mu_2\, x^2 + \ldots + \mu_n\, x^n \\ P_{2n+1} &= n_1\, x + n_2\, x^2 + \ldots + n_{n+1}\, x^{n+1} \\ Q_{2n+1} &= \nu_0 + \nu_1\, x + \nu_2\, x^2 + \ldots + \nu_n\, x^n, \end{aligned}$$

on trouverait un nombre suffisant d'équations pour déterminer les coefficients f, en multipliant l'équation (1) par Q_{2n} et en identifiant ensuite les coefficients des mêmes puissances de x. Mais cette méthode ne convient pas quand il s'agit de comprendre la manière dont ces coefficients sont composés.

3. Pour atteindre ce but nous remarquerons que, si l'on pose

$$(3)\ \frac{P_{2n+1}}{Q_{2n+1}} - \frac{P_{2n}}{Q_{2n}} = \frac{x^{2n+1}}{Q_{2n+1}\, Q_{2n}} = x^{2n+1} \left[\frac{w_0 + w_1\, x + \ldots w_{n-1}\, x^{n-1}}{Q_{2n+1}} + \right.$$
$$\left. + \frac{v_0 + v_1\, x + \ldots v_{n-1}\, x^{n-1}}{Q_{2n}} \right]$$

les coefficients w_k et v_k $(k = 0, 1, \ldots, n-1)$ sont liés aux coefficients f par des relations bien simples. Ces relations sont les suivantes:

$$\begin{aligned} w_k &= f_{2n}\, \nu_{k+1} - f_{2n-1}\, \nu_{k+2} + \ldots + (-1)^{n+k+1} f_{n+k+1}\, \nu_n \\ v_k &= -\left[f_{2n}\, \mu_{k+1} - f_{2n-1}\, \mu_{k+2} + \ldots + (-1)^{n+k+1} f_{n+k+1}\, \mu_n \right] \end{aligned}$$

Posons, pour les prouver,

$$Q_{2n} = \mu_n\, (x - y_1)\,(x - y_2) \ldots (x - y_n)$$

et

$$\frac{1}{x}\frac{P_{2n}}{Q_{2n}} = \frac{H_1}{x - y_1} + \frac{H_2}{x - y_2} + \ldots + \frac{H_n}{x - y_n};$$

alors

$$H_i = \frac{P_{2n}(y_i)}{y_i\, Q'_{2n}(y_i)}\ (i = 1, 2, \ldots, n)$$

Si nous introduisons maintenant

$$\frac{H_i}{x - y_i} = - H_i \left(\frac{1}{y_i} + \frac{x}{y_i^2} + \frac{x^2}{y_i^3} + \ldots \right)$$

il vient

$$\frac{P_{2n}}{x\, Q_{2n}} = - \sum_{i=1}^{n} \frac{H_i}{y_i} - x \sum_{i=1}^{n} \frac{H_i}{y_i^2} - x^2 \sum_{i=1}^{n} \frac{H_i}{y_i^3} - \ldots$$

En comparant ce développement avec

$$\frac{P_{2n}}{x\, Q_{2n}} = f_1 - f_2\, x + f_3\, x^2 - \ldots - f_{2n}\, x^{2n-1} + k_{2n+1}\, x^{2n} - \ldots$$

nous reconnaissons que

$$(4) \quad \begin{cases} f_m = (-1)^m \sum_{i=1}^{n} \frac{P_{2n}(y_i)}{y_i^{m+1}\, Q'_{2n}(y_i)} \; (m = 1, 2, \ldots, 2n) \\ k_m = (-1)^m \sum_{i=1}^{n} \frac{P_{2n}(y_i)}{y_i^{m+1}\, Q'_{2n}(y_i)} \; (m = 2n+1, 2n+2, \ldots) \end{cases}$$

Il résulte de même de

$$Q_{2n+1} = \nu_n (x - z_1)(x - z_2) \ldots (x - z_n)$$

$$\frac{P_{2n+1}}{x^2\, Q_{2n+1}} = \frac{K_0}{x} + \frac{K_1}{x - z_1} + \ldots + \frac{K_n}{x - z_n}$$

$$K_0 = \frac{n_1}{\nu_0} \qquad K_i = \frac{P_{2n+1}(z_i)}{z_i^2\, Q'_{2n+1}(z_i)};$$

donc

$$\frac{P_{2n+1}}{x^2 Q_{2n+1}} = \frac{n_1}{\nu_0\, x} - \sum_{i=1}^{n} \frac{K_i}{z_i} - x \sum_{i=1}^{n} \frac{K_i}{z_i^2} - x^2 \sum_{i=1}^{n} \frac{K_i}{z_i^3} \quad \ldots\ldots$$

Si l'on compare ce développement avec

$$\frac{P_{2n+1}}{x^2 Q_{2n+1}} = \frac{f_1}{x} - f_2 + f_3\, x - \ldots + f_{2n+1}\, x^{2n-1} - l_{2n+2}\, x^{2n} + \ldots$$

on trouve

$$(5) \quad \begin{cases} f_m = (-1)^m \sum_{i=1}^{n} \frac{P_{2n+1}(z_i)}{z_i^{m+1}\, Q'_{2n+1}(z_i)} \; (m = 2, 3, \ldots, 2n+1) \\ l_m = (-1)^m \sum_{i=1}^{n} \frac{P_{2n+1}(z_i)}{z_i^{m+1}\, Q'_{2n+1}(z_i)} \; (m = 2n+2, 2n+3, \ldots) \end{cases}$$

Multiplions maintenant l'équation (3) par Q_{2n+1} et remplaçons x successivement par $z_1, z_2, \ldots, z_n$; il vient alors

$$\frac{P_{2n+1}(z_i)}{z_i^{2n+1}} = w_0 + w_1 z_i + w_2 z_i^2 + \ldots + w_{n-1} z_i^{n-1} (i = 1, 2, \ldots, n)$$

Il résulte de ces n équations que

$$w_k = \frac{D}{\Delta}$$

où

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & z_1 & z_1^2 \ldots z_1^{n-1} \\ 1 & z_2 & z_2^2 \ldots z_2^{n-1} \\ . & . & . \quad . \quad . \\ 1 & z_n & z_n^2 \ldots z_n^{n-1} \end{vmatrix} = (-1)^{\frac{n(n-1)}{2}} N$$

avec

$$\begin{aligned} N = (z_1 - z_2)(z_1 - z_3) \ldots & (z_1 - z_n) \\ (z_2 - z_3) \ldots & (z_2 - z_n) \\ \ldots & \ldots \\ & (z_{n-1} - z_n) \end{aligned}$$

et

$$D = (-1)^k \begin{vmatrix} \frac{P_{2n+1}(z_1)}{z_1^{2n+1}} & 1 & z_1 \ldots z_1^{k-1} & z_1^{k+1} \ldots z_1^{n-1} \\ \frac{P_{2n+1}(z_2)}{z_2^{2n+1}} & 1 & z_2 \ldots z_2^{k-1} & z_2^{k+1} \ldots z_2^{n-1} \\ . & . & . \quad . \quad . & . \quad . \quad . \\ \frac{P_{2n+1}(z_n)}{z_n^{2n+1}} & 1 & z_n \ldots z_n^{k-1} & z_n^{k+1} \ldots z_n^{n-1} \end{vmatrix}$$

Posant

$$\Delta_{ik} = \begin{vmatrix} 1 & z_1 \ldots z_1^{k-1} & z_1^{k+1} \ldots z_1^{n-1} \\ 1 & z_2 \ldots z_2^{k-1} & z_2^{k+1} \ldots z_2^{n-1} \\ . & . \quad . \quad . & . \quad . \quad . \\ 1 & z_{i-1} \ldots z_{i-1}^{k-1} & z_{i-1}^{k+1} \ldots z_{i-1}^{n-1} \\ 1 & z_{i+1} \ldots z_{i+1}^{k-1} & z_{i+1}^{k+1} \ldots z_{i+1}^{n-1} \\ . & . \quad . \quad . & . \quad . \quad . \\ 1 & z_n \ldots z_n^{k-1} & z_n^{k+1} \ldots z_n^{n-1} \end{vmatrix}$$

on obtient

$$D = (-1)^k \sum_{i=1}^{n} (-1)^{i-1} \frac{P_{2n+1}(z_i)}{z_i^{m+1}} \Delta_{ik}$$

de sorte que

$$(6)\qquad (-1)^{\frac{n(n-1)}{2}} N w_k = (-1)^k \sum_{i=1}^{n} (-1)^{i-1} \frac{P_{2n+1}(z_i)}{z_i^{2n+1}} \Delta_{ik}.$$

Pour déterminer Δ_{ik} nous écrirons

$$\frac{Q_{2n+1}}{x-z_i} = \frac{\nu_0 + \nu_1 x + \ldots \nu_n x^n}{x-z_i} = \varepsilon_0^{(i)} + \varepsilon_1^{(i)} x + \ldots \varepsilon_{n-1}^{(i)} x^{n-1};$$

nous avons alors

$$\varepsilon_k^{(i)} = \nu_{k+1} + \nu_{k+2} z_i + \ldots \nu_n z_i^{n-k-1} \quad (k = 0, 1, 2 \ldots (n-1))$$

ou bien, comme

$$\nu_0 + \nu_1 z_i + \ldots + \nu_k z_i^k + z_i^{k+1}(\nu_{k+1} + \nu_{k+2} z_i + \ldots \nu_n z_i^{n-k-1}) = 0$$

$$\frac{\varepsilon_k^{(i)}}{\varepsilon_0^{(i)}} = \frac{\nu_0 + \nu_1 z_i + \ldots + \nu_k z_i^k}{\nu_0 z_i^k}.$$

Or,

$$\varepsilon_0^{(i)} + \varepsilon_1^{(i)} x + \ldots + \varepsilon_{n-1}^{(i)} x^{n-1} = 0$$

pour $x = z_1, z_2, \ldots, z_{i-1}, z_{i+1} \ldots, z_n$; ces $n-1$ équations permettent donc de déterminer les $n-1$ inconnues $\frac{\varepsilon_k^{(i)}}{\varepsilon_0^{(i)}}$ $(k = 1, 2, \ldots, (n-1))$.

On obtient de cette façon:

$$\frac{\varepsilon_k^{(i)}}{\varepsilon_k^{(0)}} = \frac{D'}{\Delta'}$$

où

$$\Delta' = \begin{vmatrix} z_1 & z_1^2 \ldots & z_1^{n-1} \\ z_2 & z_2^2 \ldots & z_2^{n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ z_{i-1} & z^2_{i-1} \ldots & z_{i-1}^{n-1} \\ z_{i+1} & z^2_{i+1} \ldots & z_{i+1}^{n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ z_n & z_n^2 \ldots & z_n^{n-1} \end{vmatrix}$$

$$D' = (-1)^k \begin{vmatrix} z_1 & z_1^2 \ldots & z_1^{k-1} & z_1^{k+1} \ldots & z_1^{n-1} \\ z_2 & z_2^2 \ldots & z_2^{k-1} & z_2^{k+1} \ldots & z_2^{n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ z_{i-1} & z^2_{i-1} \ldots & z_{i-1}^{k-1} & z_{i-1}^{k+1} \ldots & z_{i-1}^{n-1} \\ z_{i+1} & z^2_{i+1} \ldots & z_{i+1}^{k-1} & z_{i+1}^{k+1} \ldots & z_{i+1}^{n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ z_n & z_n^2 \ldots & z_n^{k-1} & z_n^{k+1} \ldots & z_n^{n-1} \end{vmatrix}$$

On a donc en premier lieu

$$\Delta' = (-1)^{\frac{(n-1)(n-2)}{2}} \frac{z_1 z_2 \ldots z_n}{z_i} \begin{array}{r} (z_1 - z_2)(z_1 - z_3)..(z_1 - z_{i-1})(z_1 - z_{i+1})..(z_1 - z_n) \\ (z_2 - z_3)..(z_2 - z_{i-1})(z_2 - z_{i+1})..(z_2 - z_n) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ (z_{i-1} - z_{i+1}) \ldots\ldots (z_{i-1} - z_n) \\ (z_{i+1} - z_{i+2}) \ldots (z_{i+1} - z_n) \\ \ldots\ldots\ldots \\ (z_{n-1} - z_n) \end{array}$$

En comparant les facteurs de ce produit avec ceux de N, on reconnaît aisément que

$$\Delta' = (-1)^{\frac{(n-1)(n-2)}{2}} \frac{z_1 z_2 \ldots z_n}{z_i} \frac{N}{(z_1 - z_i)(z_2 - z_i)..(z_{i-1} - z_i)(z_i - z_{i+1})..(z_i - z_n)}$$

ou bien, en changeant les signes des $i - 1$ premiers facteurs du dénominateur,

$$\Delta' = (-1)^{\frac{(n-1)(n-2)}{2} - i + 1} \frac{z_1 z_2 \ldots z_n}{z_i} \frac{N \nu_n}{Q'_{2n+1}(z_i)} .$$

Si l'on remarque en outre que

$$\frac{z_1 z_2 \ldots z_n}{z_i} = (-1)^n \frac{\nu_0}{\nu_n}$$

il vient

$$\Delta' = (-1)^{\frac{n(n-1)}{2} - i} \frac{N \nu_0}{z_i Q'_{2n+1}(z_i)}$$

En second lieu

$$D' = (-1)^k \Delta_{ik}$$

donc

$$\Delta_{ik} = (-1)^{-k} \frac{\varepsilon_k^{(i)}}{\varepsilon_0^{(i)}} \Delta'$$

c. à. d.

$$\Delta_{ik} = (-1)^{\frac{n(n-1)}{2} - i - k} \frac{N}{Q'_{2n+1}(z_i)} \frac{\nu_0 + \nu_1 z_i + \ldots + \nu_k z_i^k}{z_i^{k+1}} .$$

En vertu de cette relation, (6) donne

$$w_k = -\Sigma \frac{P_{2n+1}(z_i)}{Q'_{2n+1}(z_i)} \frac{\nu_0 + \nu_1 z_i + \ldots + \nu_k z_i^k}{z_i^{2n+k+2}},$$

ou bien, eu égard à (5),

$$w_k = f_{2n+1}\nu_k - l_{2n+2}\nu_{k-1} + l_{2n+3}\nu_{k-2} - \ldots + (-1)^k l_{2n+k+1}\nu_0.$$

Ce résultat peut être mis sous une autre forme encore. Il résulte notamment de

$$\frac{P_{2n+1}}{Q_{2n+1}} = f_1 x - f_2 x^2 + \ldots + f_{2n+1} x^{2n+1} - l_{2n+2}\, x^{2n+2} + \ldots$$

qu'après multiplication par Q_{2n+1} les coefficients de x^{n+2}, x^{n+3}, ... dans le second membre sont tous nuls. Le coefficient de x^{2n+k+1} donne donc:

$$0 = l_{2n+k+1}\nu_0 + l_{2n+k}\nu_1 + \ldots + l_{2n+2}\nu_{k-1} + f_{2n+1}\nu_k + \\ + f_{2n}\nu_{k+1} + f_{2n-1}\nu_{k+2} + \ldots + f_{n+k+1}\nu_n.$$

Il s'ensuit que

$$(7) \quad w_k = f_{2n}\nu_{k+1} - f_{2n-1}\nu_{k+2} + \ldots + (-1)^{n+k+1} f_{n+k+1}\nu_n.$$

De même on trouve

$$(8) \quad \nu_k = -[f_{2n}\mu_{k+1} - f_{2n-1}\mu_{k+2} + . + (-1)^{n+k+1} f_{n+k+1}\mu_n].$$

4. Passons maintenant à la détermination des coefficients f. Dans ce but nous multiplions l'équation

$$\frac{1}{Q_{2n+1}\, Q_{2n}} = \frac{w_0 + w_1 x + \ldots + w_{n-1} x^{n-1}}{Q_{2n+1}} + \frac{v_0 + v_1 x + \ldots + v_{n-1} x^{n-1}}{Q_{2n}}$$

par $Q_{2n+1}\, Q_{2n}$; si nous identifions les coefficients des mêmes puissances de x, nous obtenons

$$\begin{aligned} 1 &= \mu_0\, w_0 + \nu_0\, v_0 \\ 0 &= \mu_0\, w_1 + \mu_1\, w_0 + \nu_0\, v_1 + \nu_1\, v_0 \\ 0 &= \mu_0\, w_2 + \mu_1\, w_1 + \mu_2\, w_0 + \nu_0\, v_2 + \nu_1\, v_1 + \nu_2\, v_0 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ 0 &= \mu_0 w_{n-1} + \mu_1 w_{n-2} + \ldots + \mu_n w_0 + \nu_0\, v_{n-1} + \nu_1 v_{n-2} + \ldots + \nu_n v_0. \end{aligned}$$

Et si nous substituons dans ces relations les valeurs (7) et (8) que nous venons de trouver, il vient

$$(9)\quad \begin{cases} 1 = (\nu_1 \mu_0) f_{2n} - (\nu_2 \mu_0) f_{2n-1} + \ldots + (-1)^{n+1} (\nu_n \mu_0) f_{n+1} \\ 0 = (\nu_2 \mu_0) f_{2n} - [(\nu_3 \mu_0) + (\nu_2 \mu_1)] f_{2n-1} + \ldots \\ \qquad\qquad + (-1)^{n+1} (\nu_n \mu_1) f_{n+1} \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ 0 = (\nu_n \mu_0) f_{2n} - (\nu_n \mu_1) f_{2n-1} + \ldots + (-1)^{n+1} (\nu_n \mu_{n-1}) f_{n+1} \end{cases}$$

Il importe de remarquer que tous les coefficients dans les seconds membres de ces équations se composent, pour la première de 1, pour la seconde de 2, pour la troisième de 3, pour la dernière de n déterminants du deuxième ordre. Ces nombres se réduisent toutefois, parce que certains déterminants sont nuls.

Les nombres restants sont donnés dans le tableau suivant

1	1	1	1	1	...	1	1	1	1	1
1	2	2	2	2	...	2	2	2	2	1
1	2	3	3	3	...	3	3	3	2	1
1	2	3	4	4	...	4	4	3	2	1
1	2	3	4	5	...	5	4	3	2	1
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
1	2	3	4	5	...	5	4	3	2	1
1	2	3	4	4	...	4	4	3	2	1
1	2	3	3	3	...	3	3	3	2	1
1	2	2	2	2	...	2	2	2	2	1
1	1	1	1	1	...	1	1	1	1	1

Le nombre le plus élevé qui figure dans ce tableau est donc $\frac{n}{2}$ ou $\frac{n+1}{2}$, suivant que n est pair où impair. En résolvant le système (9) on constate que c'est la forme que prend $(-1)^{n+1} f_{n+1}$ qui convient le mieux pour notre but. C'est pourquoi nous nous bornerons à considérer ce coefficient là.

Examinons d'abord son dénominateur. Celui-ci est constitué par le déterminant du n^e ordre:

$$(10)\quad \Delta = \begin{vmatrix} (\nu_1 \mu_0) & (\nu_2 \mu_0) & (\nu_3 \mu_0) & \ldots & (\nu_n \mu_0) \\ (\nu_2 \mu_0) & (\nu_3 \mu_0) + (\nu_2 \mu_1) & (\nu_4 \mu_0) + (\nu_3 \mu_1) & \ldots & (\nu_n \mu_1) \\ (\nu_3 \mu_0) & (\nu_4 \mu_0) + (\nu_3 \mu_1) & (\nu_5 \mu_0) + (\nu_4 \mu_1) + (\nu_3 \mu_2) & \ldots & (\nu_n \mu_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ (\nu_n \mu_0) & (\nu_n \mu_1) & (\nu_n \mu_2) & \ldots & (\nu_n \mu_{n-1}) \end{vmatrix}$$

Pour le réduire, nous écrirons

$$\begin{aligned}
Q_{2n-1} &= \lambda_0 + \lambda_1 x + \ldots + \lambda_{n-1} x^{n-1} \\
Q_{2n-2} &= \varkappa_0 + \varkappa_1 x + \ldots + \varkappa_{n-1} x^{n-1} \\
Q_{2n-3} &= \iota_0 + \iota_1 x + \ldots + \iota_{n-2} x^{n-2} \\
Q_{2n-4} &= \theta_0 + \theta_1 x + \ldots + \theta_{n-2} x^{n-2} \\
Q_{2n-5} &= \eta_0 + \eta_1 x + \ldots + \eta_{n-3} x^{n-3}
\end{aligned}$$

etc.

La relation connue

$$Q_{2n+1} = a_{2n+1} Q_{2n} + x Q_{2n-1}$$

donne alors

$$\begin{aligned}
\nu_0 &= a_{2n+1} \mu_0 \\
\nu_p &= a_{2n+1} \mu_p + \lambda_{p-1} \, (p = 1, 2, \ldots n)
\end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned}
(\nu_p \mu_0) &= \mu_0 \lambda_{p-1} \\
(\nu_p \mu_1) &= \mu_1 \lambda_{p-1} - \mu_p \lambda_0 \\
(\nu_p \mu_2) &= \mu_2 \lambda_{p-1} - \mu_p \lambda_1 \\
(\nu_p \mu_3) &= \mu_3 \lambda_{p-1} - \mu_p \lambda_2 \\
&\ldots \\
(\nu_p \mu_{n-1}) &= \mu_{n-1} \lambda_{p-1} - \mu_p \lambda_{n-2}
\end{aligned}$$

Si nous substituons ces valeurs dans Δ, nous pouvons isoler le facteur μ_0; la première colonne devient alors $\lambda_0 \lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_{n-1}$. Si l'on retranche maintenant la 1ère colonne, multipliée par μ_1, de la seconde, la 1ère multipliée par μ_2 de la troisième, etc., enfin la 1ère colonne multipliée par μ_{n-1} de la dernière, on obtient

$$\Delta = \mu_0 \times \begin{vmatrix}
\lambda_0 & (\mu_0 \lambda_1) & (\mu_0 \lambda_2) \ldots\ldots\ldots\ldots & (\mu_0 \lambda_{n-1}) \\
\lambda_1 & (\mu_0 \lambda_2) & (\mu_0 \lambda_3) + (\mu_1 \lambda_2) \ldots & (\mu_1 \lambda_{n-1}) - \mu_n \lambda_0 \\
\lambda_2 & (\mu_0 \lambda_3) & (\mu_0 \lambda_4) + (\mu_1 \lambda_3) \ldots & (\mu_2 \lambda_{n-1}) - \mu_n \lambda_1 \\
\ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\
\lambda_{n-1} & -\mu_n \lambda_0 & -\mu_n \lambda_1 \ldots\ldots\ldots\ldots & -\mu_n \lambda_{n-2}
\end{vmatrix}$$

Il résulte de même, de la relation

$$Q_{2n} = a_{2n} Q_{2n-1} + x Q_{2n-2},$$

$$\begin{aligned}
\mu_0 &= a_{2n} \lambda_0 \\
\mu_p &= a_{2n} \lambda_p + \varkappa_{p-1} \, (p = 1, 2, \ldots n-1) \\
\mu_n &= \varkappa_{n-1}
\end{aligned}$$

d'où

$$(\mu_0\,\lambda_p) = -\lambda_0\,\varkappa_{p-1}$$
$$(\mu_1\,\lambda_p) = \lambda_p\,\varkappa_0 - \lambda_1\,\varkappa_{p-1}$$
$$(\mu_2\,\lambda_p) = \lambda_p\,\varkappa_1 - \lambda_2\,\varkappa_{p-1}$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$\mu_n\,\lambda_p = \lambda_p\,\varkappa_{n-1}$$

Si l'on substitue ces valeurs dans Δ, on peut donc isoler le facteur $-\lambda_0$; la deuxième colonne devient ainsi $\varkappa_0\ \varkappa_1\ \varkappa_2\ \ldots\ \varkappa_{n-1}$. Si l'on ajoute maintenant $\varkappa_1$ fois la 1ère colonne à la 3e, $\varkappa_2$ fois la 1ère colonne à la 4e etc., enfin $\varkappa_{n-2}$ fois la 1ère à la n^e, il vient

$$\Delta = -\mu_0\,\lambda_0 \begin{vmatrix} \lambda_0 & \varkappa_0 & 0 \ldots\ldots\ldots\ldots & 0 \\ \lambda_1 & \varkappa_1 & (\lambda_2\,\varkappa_0) \ldots\ldots\ldots & (\lambda_{n-1}\,\varkappa_0) \\ \lambda_2 & \varkappa_2 & (\lambda_3\,\varkappa_0) + (\lambda_2\,\varkappa_1) \ldots & (\lambda_{n-1}\,\varkappa_1) \\ \cdot & \cdot & \cdots\cdots & \cdot \\ \lambda_{n-1} & \varkappa_{n-1} & (\lambda_{n-1}\,\varkappa_1) \ldots\ldots & (\lambda_{n-1}\,\varkappa_{n-2}) \end{vmatrix}$$

Dans ce nouveau déterminant, nous multiplions la 1ère colonne par $\varkappa_0$, la 2e par λ_0 et nous retranchons la 2e de la 1ère; alors le premier terme de la ligne supérieure disparaît, de sorte que l'ordre du déterminant s'abaisse d'une unité. Le déterminant prend ainsi la forme:

$$\Delta = \mu_0\,\lambda_0 \begin{vmatrix} (\lambda_1\,\varkappa_0) & (\lambda_2\,\varkappa_0) \ldots\ldots\ldots\ldots & (\lambda_{n-1}\,\varkappa_0) \\ (\lambda_2\,\varkappa_0) & (\lambda_3\,\varkappa_0) + (\lambda_2\,\varkappa_1) \ldots\ldots & (\lambda_{n-1}\,\varkappa_1) \\ \cdot & \cdots\cdots & \cdot \\ (\lambda_{n-1}\,\varkappa_0) & (\lambda_{n-1}\,\varkappa_1) \ldots\ldots\ldots & (\lambda_{n-1}\,\varkappa_{n-2}) \end{vmatrix}$$

Ce determinant a la même forme que (10). Quand on remplace dans ce dernier n par $n-1$, les coefficients ν et μ deviennent respectivement λ et $\varkappa$, et l'on trouve précisément le dernier déterminant d'ordre $n-1$. Ce dernier peut donc être réduit de la même façon et donne en premier lieu

$$\Delta = \mu_0\,\lambda_0\,\varkappa_0\,\iota_0 \begin{vmatrix} (\iota_1\,\theta_0) & (\iota_2\,\theta_0) \ldots\ldots\ldots\ldots & (\iota_{n-2}\,\theta_0) \\ (\iota_2\,\theta_0) & (\iota_3\,\theta_0) + (\iota_2\,\theta_1) \ldots\ldots & (\iota_{n-2}\,\theta_1) \\ \cdot & \cdots\cdots & \cdot \\ (\iota_{n-2}\,\theta_0) & (\iota_{n-2}\,\theta_1) \ldots\ldots\ldots & (\iota_{n-2}\,\theta_{n-3}) \end{vmatrix}$$

et puis

$$\Delta = Q_{2n}(0)\quad Q_{2n-1}(0) \ldots\ldots\ Q_2(0)\quad Q_1(0)$$

ou (11) $$\Delta = a_1^{\ 2n}\,a_2^{\ 2n-1} \ldots\ldots\ a_{2n}.$$

5. Pour examiner le numérateur de $(-1)^{n+1} f_{n+1}$, nous écrirons suivant (9)

$$(-1)^{n+1} \Delta f_{n+1} = (-1)^{n-1} \times$$

$$\begin{vmatrix}
(\nu_2\mu_0) & (\nu_3\mu_0)+(\nu_2\mu_1) & (\nu_4\mu_0)+(\nu_3\mu_1) & \ldots & (\nu_n\mu_0)+(\nu_{n-1}\mu_1) \\
(\nu_3\mu_0) & (\nu_4\mu_0)+(\nu_3\mu_1) & (\nu_5\mu_0)+(\nu_4\mu_1)+(\nu_3\mu_2) & \ldots & (\nu_n\mu_1)+(\nu_{n-1}\mu_2) \\
(\nu_4\mu_0) & (\nu_5\mu_0)+(\nu_4\mu_1) & (\nu_6\mu_0)+(\nu_5\mu_1)+(\nu_4\mu_2) & \ldots & (\nu_n\mu_2)+(\nu_{n-1}\mu_3) \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
(\nu_{n-1}\mu_0) & (\nu_n\mu_0)+(\nu_{n-1}\mu_1) & (\nu_n\mu_1)+(\nu_{n-1}\mu_2) & \ldots & (\nu_n\mu_{n-3})+(\nu_{n-1}\mu_{n-2}) \\
(\nu_n\mu_0) & (\nu_n\mu_1) & (\nu_n\mu_2) & \ldots & (\nu_n\mu_{n-2})
\end{vmatrix}$$

où Δ a la signification (11).

Si l'on fait subir à ce déterminant les transformations de tantôt, c. à. d. que l'on isole d'abord le facteur μ_0, et que l'on retranche ensuite des 2e, 3e, ..., $(n-1)$e colonnes la 1ère colonne, multipliée respectivement par $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_{n-2}$, on trouve:

$$\Delta f_{n+1} = \mu_0 \times$$

$$\begin{vmatrix}
\lambda_1 & (\mu_0\lambda_2) & (\mu_0\lambda_3)+(\mu_1\lambda_2) & (\mu_0\lambda_4)+(\mu_1\lambda_3) & \ldots & (\mu_0\lambda_{n-1})+(\mu_1\lambda_{n-2}) \\
\lambda_2 & (\mu_0\lambda_3) & (\mu_0\lambda_4)+(\mu_1\lambda_3) & (\mu_0\lambda_5)+(\mu_1\lambda_4)+(\mu_2\lambda_3) & \ldots & (\mu_1\lambda_{n-1})+(\mu_2\lambda_{n-2})-(\mu_n\lambda_0) \\
\lambda_3 & (\mu_0\lambda_4) & (\mu_0\lambda_5)+(\mu_1\lambda_4) & (\mu_0\lambda_6)+(\mu_1\lambda_5)+(\mu_2\lambda_4) & \ldots & (\mu_2\lambda_{n-1})+(\mu_3\lambda_{n-2})-(\mu_n\lambda_1) \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
\lambda_{n-2} & (\mu_0\lambda_{n-1}) & (\mu_1\lambda_{n-1})-(\mu_n\lambda_0) & (\mu_2\lambda_{n-1})-(\mu_n\lambda_1) & \ldots & (\mu_{n-3}\lambda_{n-1})-\mu_n\lambda_{n-4} \\
\lambda_{n-1} & -\mu_n\lambda_0 & -\mu_n\lambda_4 & -\mu_n\lambda_2 & \ldots & -\mu_n\lambda_{n-3}
\end{vmatrix}$$

Quand on élimine maintenant μ, et que l'on ajoute, après avoir isolé le facteur $-\lambda_0$, aux 3e, 4e, ..., $(n-1)$e colonnes la seconde, multipliée respectivement par $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, (\lambda_{n-3}$, il vient:

$$\Delta f_{n+1} = -\mu_0\lambda_0 \times$$

$$\begin{vmatrix}
\lambda_1 & \varkappa_1 & (\lambda_2\varkappa_0) & (\lambda_3\varkappa_0)+(\lambda_2\varkappa_1) & (\lambda_4\varkappa_0)+(\lambda_3\varkappa_1) & \ldots & (\lambda_{n-2}\varkappa_0)+(\lambda_{n-3}\varkappa_1) \\
\lambda_2 & \varkappa_2 & (\lambda_3\varkappa_0) & (\lambda_4\varkappa_0)+(\lambda_3\varkappa_1) & (\lambda_5\varkappa_0)+(\lambda_4\varkappa_1)+(\lambda_3\varkappa_2) & \ldots & (\lambda_{n-1}\varkappa_0)+(\lambda_{n-2}\varkappa_1)+(\lambda_{n-3}\varkappa_2) \\
\lambda_3 & \varkappa_3 & (\lambda_4\varkappa_0) & (\lambda_5\varkappa_0)+(\lambda_4\varkappa_1) & (\lambda_6\varkappa_0)+(\lambda_5\varkappa_1)+(\lambda_4\varkappa_2) & \ldots & (\lambda_{n-1}\varkappa_1)+(\lambda_{n-2}\varkappa_2)+(\lambda_{n-3}\varkappa_3) \\
\cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
\lambda_{n-1} & \varkappa_{n-2} & (\lambda_{n-1}\varkappa_0) & (\lambda_{n-1}\varkappa_1) & (\lambda_{n-1}\varkappa_2) & \ldots & (\lambda_{n-1}\varkappa_{n-4}) \\
\lambda_{n-2} & \varkappa_{n-1} & 0 & 0 & 0 & & 0
\end{vmatrix}$$

On peut continuer de cette manière, en déduisant d'abord de

$$Q_{2n-1} = a_{2n-1}\, Q_{2n-2} + x\, Q_{2n-3}$$

et de

$$\lambda_0 = a_{2n-1}\, \varkappa_0$$
$$\lambda_p = a_{2n-1}\, \varkappa_p + \iota_{p-1} \; (p = 1, 2, .., n-1)$$

$$
\begin{aligned}
Q_{2n-2} &= a_{2n-2}\, Q_{2n-3} + x\, Q_{2n-4} \\
\varkappa_0 &= a_{2n-2}\, \iota_0 \\
\varkappa_p &= a_{2n-2}\, \iota_p + \theta_{p-1} \quad (p = 1, 2, .., n-2) \\
\varkappa_{n-1} &= \theta_{n-2}
\end{aligned}
$$

On obtient alors de même

$$
\Delta f_{n+1} = (-1)^2 \mu_0 \lambda_0 \varkappa_0 \iota_0 \times
$$

$$
\left|\begin{array}{llllllll}
\lambda_1 & \varkappa_1 & \iota_1 & \theta_1 & (\iota_2\theta_0) & .. & (\iota_{n-4}\theta_0)+(\iota_{n-5}\theta_1) & \\
\lambda_2 & \varkappa_2 & \iota_2 & \theta_2 & (\iota_3\theta_0) & .. & (\iota_{n-3}\theta_0)+(\iota_{n-4}\theta_1)+(\iota_{n-5}\theta_2) & \\
\lambda_3 & \varkappa_3 & \iota_3 & \theta_3 & (\iota_4\theta_0) & .. & (\iota_{n-2}\theta_0)+(\iota_{n-3}\theta_1)+(\iota_{n-4}\theta_2)+(\iota_{n-5}\theta_3) & \\
. & . & . & . & . & . & . \;\; . \;\; . \;\; . \;\; . \;\; . \;\; . \;\; . & \\
\lambda_{n-2} & \varkappa_{n-2} & \iota_{n-2} & \theta_{n-2} & 0 & .. & 0 & \\
\lambda_{n-1} & \varkappa_{n-1} & 0 & 0 & 0 & .. & 0 &
\end{array}\right|
$$

et enfin, si

$$
\begin{aligned}
Q_{n+2} &= \zeta_0 + \zeta_1\, x + .. + \zeta_r\, x^r \\
Q_{n+1} &= \varepsilon_0 + \varepsilon_1\, x + .. + \varepsilon_s\, x^s
\end{aligned}
$$

où $r = \frac{n}{2} + 1$ et $s = \frac{n}{2}$ dans les cas où n est pair,

et $r = \frac{n+1}{2}$ et $s = \frac{n+1}{2}$ dans les cas où n est impair,

$$
(12) \quad \begin{aligned} \Delta f_{n+1} &= \dots \\ &= (-1)^h Q_{2n}(0)\, Q_{2n-1}(0) .. Q_{n+2}(0) \end{aligned}
\left|\begin{array}{llllll}
\lambda_1 & \varkappa_1 & \iota_1 & \theta_1 & \dots \zeta_1 & \varepsilon_1 \\
\lambda_2 & \varkappa_2 & \iota_2 & \theta_2 & \dots \zeta_2 & \varepsilon_2 \\
\lambda_3 & \varkappa_3 & \iota_3 & \theta_3 & \dots \zeta_3 & \varepsilon_3 \\
. & . & . & . & . \;\; . \;\; . & . \\
\lambda_{n-2} & \varkappa_{n-2} & \iota_{n-2} & \theta_{n-2} & \dots 0 & 0 \\
\lambda_{n-1} & \varkappa_{n-1} & 0 & 0 & 0 & 0
\end{array}\right|
$$

où $h = \frac{n}{2} - 1$ ou $\frac{n-1}{2}$, suivant que n est pair ou impair.

De (11) et (12) on tire maintenant la valeur cherchée de f_{n+1}, sous la forme

$$
(13) \qquad a_1^{\,n+1} a_2^{\,n} a_3^{\,n-1} .. a^2_n\, a_{n+1} f_{n+1} =
$$

$$
= (-1)^h \left|\begin{array}{llllll}
\lambda_1 & \varkappa_1 & \iota_1 & \theta_1 & \dots \zeta_1 & \varepsilon_1 \\
\lambda_2 & \varkappa_2 & \iota_2 & \theta_2 & \dots \zeta_2 & \varepsilon_2 \\
 & & & & & \\
\lambda_{n-2} & \varkappa_{n-2} & \iota_{n-2} & \theta_{n-2} & \dots 0 & 0 \\
\lambda_{n-1} & \varkappa_{n-1} & 0 & 0 & \dots 0 & 0
\end{array}\right|
$$

6. Revenons maintenant à la question dont il s'agit. Nous remarquons à cet effet que

$$Q_1 = a_1 = 2(\nu+1)$$
$$Q_2 = a_1 a_2 + x = 2^2(\nu+1)(\nu+2) + x$$
$$Q_3 = a_1 a_2 a_3 + (a_1+a_3)x = 2^3(\nu+1)(\nu+2)(\nu+3) + 2^2(\nu+2)x$$

d'où l'on déduit aisément:

$$Q_n = 2^n(\nu+1)(\nu+2)\ldots(\nu+n)\Big[1 + \frac{(n-1)x}{2^2(\nu+1)(\nu+n)} + \\ + \frac{(n-2)(n-3)x^2}{2!\,2^4(\nu+1)(\nu+2)(\nu+n-1)(\nu+n)} + \ldots\Big].$$

Le dernier terme est $\dfrac{x^{\frac{n}{2}}}{2^n(\nu+1)(\nu+2)\ldots(\nu+n)}$

ou

$$\frac{(n+1)\,x^{\frac{n-1}{2}}}{2^n(\nu+1)\ldots\left(\nu+\frac{n-1}{2}\right)\left(\nu+\frac{n+3}{2}\right)\ldots(\nu+n)}$$

suivant que n est pair ou impair.

Il résulte de cette formule que

$$(14)\left\{\begin{aligned}
\lambda_p &= \frac{(2n-p-1)(2n-p-2)\ldots(2n-2p)}{p!}\,a_{p+1}\ldots\ldots\ldots \\ &\qquad\ldots a_{2n-p-1}\;(p=1,2,\ldots,n-1)\\
\varkappa_p &= \frac{(2n-p-2)(2n-p-3)\ldots(2n-2p-1)}{p!}\,a_{p+1}\ldots\ldots \\ &\qquad\ldots a_{2n-p-2}\;(p=1,2,\ldots,n-1)\\
\iota_p &= \frac{(2n-p-3)(2n-p-4)\ldots(2n-2p-2)}{p!}\,a_{p+1}\ldots\ldots \\ &\qquad\ldots a_{2n-p-3}\;(p=1,2,\ldots,n-2)\\
\theta_p &= \frac{(2n-p-4)(2n-p-5)\ldots(2n-2p-3)}{p!}\,a_{p+1}\ldots\ldots \\ &\qquad\ldots a_{2n-p-4}\;(p=1,2,\ldots,n-4)\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\zeta_p &= \frac{(n-p+2)(n-p+1)\ldots(n-2p+3)}{p!}\,a_{p+1}\ldots\ldots\ldots \\ &\qquad\ldots a_{n-p+2}\left(p=1,2,\ldots,\begin{matrix}\frac{n}{2}+1\\ \frac{n+1}{2}\end{matrix}\right)\\
\varepsilon_p &= \frac{(n-p+1)(n-p)\ldots(n-2p+2)}{p!}\,a_{p+1}\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\qquad\ldots a_{n-p+1}\left(p=1,2,\ldots,\begin{matrix}\frac{n}{2}\\ \frac{n-1}{2}\end{matrix}\right).
\end{aligned}\right.$$

tandis que $\lambda_{n-1} = n a_n$, $\varkappa_{n-1} = 1$, $\iota_{n-2} = (n-1) a_{n-1}$, $\theta_{n-2} = 1$ etc.

On voit ainsi que, suivant que n est pair ou impair, les lignes successives du déterminant sont divisibles:

$$n \text{ pair} \begin{cases} \text{la } 1^{\text{ère}} \text{ ligne par } a_2 \dots\dots a_n \\ \text{la } 2^{\text{e}} \text{ ligne par } a_3 \dots\dots a_{n-1} \\ \dots\dots\dots \\ \text{la } \left(\frac{n}{2}\right)^{\text{e}} \text{ ligne par } a_{\frac{n}{2}+1} \end{cases}$$

$$n \text{ impair} \begin{cases} \text{la } 1^{\text{ère}} \text{ ligne par } a_2 \dots\dots a_n \\ \text{la } 2^{\text{e}} \text{ ligne par } a_3 \dots\dots a_{n-1} \\ \dots\dots\dots \\ \text{la } \left(\frac{n-1}{2}\right)^{\text{e}} \text{ ligne par } a_{\frac{n+1}{2}} \, a_{\frac{n+3}{2}} \, . \end{cases}$$

Dans le premier cas on peut donc extraire le facteur

$$a_2 \, a_3^{\,2} \dots a_{\frac{n}{2}+1}^{\;\frac{n}{2}} \dots a_{n-1}^{\,2} a_n$$

et dans le second le facteur

$$a_2 \, a_3^{\,2} \dots a_{\frac{n+1}{2}}^{\;\frac{n-1}{2}} \, a_{\frac{n+3}{2}}^{\;\frac{n-1}{2}} \dots a_{n-1}^{\,2} a_n$$

Dans le cas où n est pair on trouve donc

$$a_1^{\,n+1} \, a_2^{\,n-1} \dots a_{\frac{n}{2}+1} \, a_{\frac{n}{2}+2} \dots a_n \, a_{n+1} \, f_{n+1} =$$

$$(15) \qquad = (-1)^{\frac{n}{2}-1} \begin{vmatrix} \lambda_1' & \varkappa_1' & \iota_1' & \dots\dots & \varepsilon_1' \\ \lambda_2' & \varkappa_2' & \iota_2' & \dots\dots & \varepsilon_2' \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot \\ \lambda'_{\frac{n}{2}} & \varkappa'_{\frac{n}{2}} & \iota'_{\frac{n}{2}} & \dots\dots & \varepsilon'_{\frac{n}{2}} \\ \lambda_{\frac{n}{2}+1} & \varkappa_{\frac{n}{2}+1} & \iota_{\frac{n}{2}+1} & \dots\dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot \\ \lambda_{n-2} & \varkappa_{n-2} & \iota_{n-2} & \dots\dots & 0 \\ \lambda_{n-1} & \varkappa_{n-1} & 0 & \dots\dots & 0 \end{vmatrix}$$

et quand n est impair

$$a_1^{n+1}\, a_2^{n-1} \ldots a_{\frac{n+1}{2}}^2\, a_{\frac{n+3}{2}} \ldots a_n\, a_{n+1}\, f_{n+1} =$$

$$(16) \qquad = (-1)^{\frac{n-1}{2}} \begin{vmatrix} \lambda_1' & \varkappa_1' & \iota_1' & \ldots & \varepsilon_1' \\ \lambda_2' & \varkappa_2' & \iota_2' & \ldots & \varepsilon_2' \\ . & . & . & . & . \\ \lambda'_{\frac{n-1}{2}} & \varkappa'_{\frac{n-1}{2}} & \iota'_{\frac{n-1}{2}} & \ldots & \varepsilon'_{\frac{n-1}{2}} \\ \lambda_{\frac{n+1}{2}} & \varkappa_{\frac{n+1}{2}} & \iota_{\frac{n+1}{2}} & \ldots & \varepsilon_{\frac{n+1}{2}} \\ . & . & . & & . \\ \lambda_{n-2} & \varkappa_{n-2} & \iota_{n-2} & \ldots & 0 \\ \lambda_{n-1} & \varkappa_{n-1} & 0 & \ldots & 0 \end{vmatrix}$$

où

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} \lambda'_p &= \frac{(2n-p-1)\ldots(2n-2p)}{p!} \qquad a_{n-p+2} \ldots a_{2n-p-1} \\ \varkappa'_p &= \frac{(2n-p-2)\ldots(2n-2p-1)}{p!} a_{n-p+2} \ldots a_{2n-p-2} \\ \iota'_p &= \frac{(2n-p-3)\ldots(2n-2p-2)}{p!} a_{n-p+2} \ldots a_{2n-p-3} \\ . \qquad & . \qquad . \qquad . \qquad . \\ \varepsilon'_p &= \frac{(n-p+1)\ldots(n-2p+2)}{p!} \end{aligned} \right.$$

Les degrés en a des deux derniers déterminants sont rendus clairs par les deux systèmes suivants

1	$n-2$	$n-3$	$n-4$	...	1	0
2	$n-2$	$n-3$	$n-4$	...	1	0
	.	.	.	.	.	.
$\frac{n}{2}$	$n-2$	$n-3$	$n-4$	...	1	0
$\frac{n}{2}+1$	$n-3$	$n-4$	$n-5$	...	0	.
$\frac{n}{2}+2$	$n-5$	$n-6$	$n-7$	....	.	.
	.	.	.	.	.	.
$n-2$	3	2	1	....	.	.
$n-1$	1	0	.	....	.	.

1	$n-2$	$n-3$	$n-4$	...	1	0
2	$n-2$	$n-3$	$n-4$	...	1	0
	.	.	.	.	.	.
$\frac{n-1}{2}$	$n-2$	$n-3$	$n-4$	...	1	0
$\frac{n+1}{2}$	$n-2$	$n-3$	$n-4$	...	1	0
$\frac{n+3}{2}$	$n-4$	$n-5$	$n-6$	...		.
	.	.	.	.	.	.
$n-2$	3	2	1	...		.
$n-1$	1	0	0	...		.

Quand on remplace donc a_p par ta_p et que l'on multiplie les
$\left(\frac{n}{2}+1\right)^{e}$ $\left(\frac{n}{2}+2\right)^{e}$ .... $(n-2)^{e}$ $(n-1)^{e}$ lignes respectivement
par t t^3 .... t^{n-5} t^{n-3},
dans le cas où n est pair, toutes les colonnes sont rendues de même degré et l'on peut extraire le facteur $t^{\frac{(n-1)(n-2)}{2}}$. Le degré en a_p est donc le même pour tous les termes, savoir:

$$\frac{(n-1)(n-2)}{2} - (1+3+\ldots(n-3)) = \frac{n(n-2)}{4}.$$

Quand n est impair et que l'on multiplie les
$\left(\frac{n+3}{2}\right)^{e}$ $\left(\frac{n+5}{2}\right)^{e}$ .... $(n-2)^{e}$ $(n-1)^{e}$ lignes respectivement
par t^2 t^4 t^{n-5} t^{n-3},
toutes les colonnes deviennent encore du même degré. On peut donc isoler le facteur $t^{\frac{(n-1)(n-1)}{2}}$, et conclure que le déterminant est homogène par rapport aux grandeurs a_p et du degré

$$\frac{(n-1)(n-2)}{2} - (2+4+\ldots(n-3)) = \frac{(n-1)^2}{4}.$$

Du premier membre de (15) on peut donc extraire le facteur $2^{\frac{n^2+6n+4}{4}}$ et du 2^d membre le facteur $2^{\frac{n(n-2)}{4}}$. Réunissant ces facteurs on obtient

$$2^{2n+1} a_1^{\,n+1} a_2^{\,n-1} \dots a_{\frac{n}{2}+1}\, a_{\frac{n}{2}+2} \dots a_n\, a_{n+1} f_{n+1} =$$

$$(18) \qquad = (-1)^{\frac{n}{2}-1} \begin{vmatrix} \lambda_1' & \varkappa_1' & \iota_1' & \dots\dots & \varepsilon_1' \\ \lambda_2' & \varkappa_2' & \iota_2' & \dots\dots & \varepsilon_2' \\ . & . & . & . & . \\ \lambda'_{\frac{n}{2}} & \varkappa'_{\frac{n}{2}} & \iota'_{\frac{n}{2}} & \dots\dots & \varepsilon'_{\frac{n}{2}} \\ \lambda_{\frac{n}{2}+1} & \varkappa_{\frac{n}{2}+1} & \iota_{\frac{n}{2}+1} & \dots\dots & 0 \\ . & . & . & . & . \\ \lambda_{n-2} & \varkappa_{n-2} & \iota_{n-2} & \dots\dots & 0 \\ \lambda_{n-1} & \varkappa_{n-1} & 0 & \dots\dots & 0 \end{vmatrix}$$

où l'on doit remplacer, tant dans le premier membre que dans le second, a_p par $\nu + p$.

De même, l'équation (16) conduit à

$$2^{2n+1} a_1^{\,n+1} a_2^{\,n-1} \dots a_{\frac{n+1}{2}}^{\,2}\, a_{\frac{n+3}{2}} \dots a_n\, a_{n+1} f_{n+1} =$$

$$(19) \qquad = (-1)^{\frac{n-1}{2}} \begin{vmatrix} \lambda_1' & \varkappa_1' & \iota_1' & \dots & \varepsilon_1' \\ \lambda_2' & \varkappa_2' & \iota_2' & \dots & \varepsilon_2' \\ . & . & . & . & . \\ \lambda'_{\frac{n-1}{2}} & \varkappa'_{\frac{n-1}{2}} & \iota'_{\frac{n-1}{2}} & \dots & \varepsilon'_{\frac{n-1}{2}} \\ \lambda_{\frac{n+1}{2}} & \varkappa_{\frac{n+1}{2}} & \iota_{\frac{n+1}{2}} & \dots & \varepsilon_{\frac{n+1}{2}} \\ . & . & . & . & . \\ \lambda_{n-2} & \varkappa_{n-2} & \iota_{n-2} & \dots & 0 \\ \lambda_{n-1} & \varkappa_{n-1} & 0 & \dots & 0 \end{vmatrix}$$

où l'on doit également remplacer a_p par $\nu + p$.

Pour $n = 4$ on trouve ainsi

$$2^9 (\nu+1)^5 (\nu+2)^3 (\nu+3)(\nu+4)(\nu+5) f_5 =$$

$$= - \begin{vmatrix} 6\, a_5 a_6 & 5\, a_5 & 4 \\ 10\, a_4 a_5 & 6\, a_4 & 3 \\ 4\, a_4 & 1 & 0 \end{vmatrix} = 2(\nu+2)(7\nu+19),$$

et pour $n = 5$

$$2^{11}(\nu+1)^6(\nu+2)^4(\nu+3)^2(\nu+4)(\nu+5)(\nu+6)\cdot f_6 =$$

$$= \begin{vmatrix} 8\,a_6a_7a_8 & 7\,a_6a_7 & 6\,a_6 & 5 \\ 21\,a_5a_6a_7 & 15\,a_5a_6 & 10\,a_5 & 6 \\ 20\,a_4a_5a_6 & 10\,a_4a_5 & 4\,a_4 & 1 \\ 5\,a_5 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 2(\nu+2)(21\nu^3+181\nu^2+513\nu+473).$$

Pour finir, je remarquerai encore que de

$$I^\nu(z) = \frac{z^\nu}{2^\nu\,\Gamma(\nu+1)} \prod_{s=1}^{\infty} \left[1 - \left(\frac{x}{\alpha_s{}^\nu}\right)^2\right],$$

où α_s représente les racines successives de $I^\nu(z) = 0$, on déduit

$$\frac{I^{\nu+1}(z)}{I^\nu(z)} = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{2z}{(\alpha_s{}^\nu)^2 - z^2} = f_1 z + f_2 z^2 + f_3 z^3 + \ldots$$

donc

$$f_n = 2\sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{(\alpha_s{}^\nu)^{2n}}.$$

Si l'on prend $\nu = \frac{1}{2}$, il vient

$$\sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{(\alpha_s{}^\nu)^{2n}} = \frac{2^{2n-1}}{(2n)!} B_n,$$

où B_n représente le coefficient de Bernouilli. Ce qui précède donne donc aussi un moyen d'exprimer ce coefficient sous forme de déterminant.

CONSIDÉRATIONS SUR LE PARALLÉLISME DES GRANDEURS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES,

PAR

J. A. VOLLGRAFF.

§ 1. Tous les physiciens paraissent portés à admettre qu'il existe entre les grandeurs électriques et magnétiques un certain parallélisme. Toutefois on n'est pas entièrement d'accord sur tout ce qui se rapporte à ce sujet.

HERTZ s'est laissé guider par la considération de ce parallélisme, lorsqu'il essaya de se rendre compte du rapport, qui existe entre la théorie de MAXWELL et les théories plus anciennes basées sur l'hypothèse d'une action à distance [1]). Dans ses deux mémoires sur les équations fondamentales de l'électromagnétisme [2]), ce parallélisme joue également un grand rôle; cependant il faut remarquer qu'il s'y borne à la considération de charges magnétiques invariables. M. HEAVISIDE [3]) parle également de l'existence de cette analogie entre les grandeurs électriques et magnétiques. Mais, comme dans son système les charges magnétiques et les courants de conduction magnétiques n'ont qu'une existence fictive [4]), on peut dire que cette analogie est en grande partie artificielle.

HERTZ comprenait fort bien que ses équations fondamentales ont une forme trop simple, pour pouvoir représenter correctement les phénomènes électromagnétiques et optiques dans les corps en mouvement. Les expé-

---

[1]) „Ueber die Beziehungen zwischen den MAXWELL'schen electrodynamischen Grundgleichungen und den Grundgleichungen der gegnerischen Electrodynamik", *Wied. Ann.* 23, 1884.

[2]) „Ueber die Grundgleichungen der Elektrodynamik", *Wied. Ann.* 40 et 41, 1890.

[3]) „Electromagnetic Theory", I, 1893.

[4]) „El. Th." I § 51: „The divergence of induction measures the „magnetification" if there is any to measure, which is a very doubtful matter indeed. There is no evidence that the flux induction has any divergence; it is purely a circuital flux, so far as is certainly known, and this is most intimately connected with the other missing link in a symmetrical electromagnetic scheme, the (unknown) magnetic conductivity."

riences de M. A. EICHENWALD [1]) suffisent pour faire voir combien HERTZ avait raison. Il faut donc modifier les équations; mais jusqu'à quel point faut il y laisser subsister le parallélisme susdit? Dans la théorie des électrons, où l'accord avec le résultat des expériences de M. EICHENWALD est complet, il n'existe pas de courant magnétique parfaitement analogue au „courant de RÖNTGEN", observé dans ces expériences [2]). — M. EICHENWALD lui-même n'est apparemment pas convaincu de l'existence d'une différence de forme entre les deux équations fondamentales [3]).

Le but de cet article est de discuter très brièvement les opinions de quelques physiciens sur cette question et sur une ou deux questions qui s'y rattachent.

Les notations employées sont celles de M. E. COHN [4]).

---

[1]) *Ann. d. Phys.*,11, 1903 et 13, 1904: „Ueber die magnetischen Wirkungen bewegter Körper im electrostatischen Felde."

[2]) H. A. LORENTZ, *Encyclop. d. math. Wiss.* V, 2, 1904, „Electronentheorie" § 49: „Schliesslich möge hervorgehoben werden dass in der Elektronentheorie der Parallelismus zwischen den electrischen und den magnetischen Erscheinungen nicht so weit geht wie in der Theorie von HERTZ. Der ... „magnetische Strom"... zerfällt nämlich in die Teile $\dot{\mathfrak{H}}$ und Rot. $[\mathfrak{B}.\mathfrak{w}]$. Dieser letztere ist aber nicht mehr genau das Analogon zu dem RÖNTGEN-strome, für welchen wir jetzt den Ausdruck Rot. $[\mathfrak{P}.\mathfrak{w}]$ gefunden haben; diesem aber würde der Vektor Rot. $[\mathfrak{M}.\mathfrak{w}]$ entsprechen." — Dans les notations de M. COHN, employées ici, $\mathfrak{B}$ et $\mathfrak{w}$ s'appellent B et u; $\mathfrak{M}$ est $(B-M)$; c'est le vecteur I de l'équation (4') § 4; $\mathfrak{P}$ est $(\varepsilon-\varepsilon_0)E$ dans un corps isotrope.

[3]) *Ann. d. Phys.* 11, p. 441: „Zum Schluss will ich noch bemerken, dass ganz analoge Gesetze auch für die Bewegung der Körper im magnetischen Felde gelten müssen."

[4]) „Das Elektromagnetische Feld". E est la force électrique, M la force magnétique; $\mathfrak{E}$ est la polarisation électrique, $\mathfrak{M}$ la polarisation magnétique; dans les corps isotropes on a, selon HERTZ, $\mathfrak{E} = \varepsilon E$, $\mathfrak{M} = \mu M$; dans le vide on a $\mathfrak{E} = \varepsilon_0 E$, $\mathfrak{M} = \mu_0 M$. Λ est le courant de conduction électrique. La vitesse est désignée par u. $\Gamma(A)$ est la divergence du vecteur A, c. à d. l'expression $\left(\frac{\partial Ax}{\partial x} + \frac{\partial Ay}{\partial y} + \frac{\partial Az}{\partial z}\right)$, là où il n'y a pas de discontinuité, et l'expression $(A_{N_1} + A_{N_2})$ aux surfaces de séparation, les normales de part et d'autre étant désignées par N_1 et N_2. $P(A)$ est la rotation du vecteur A; sa première composante est $\left(\frac{\partial Az}{\partial y} - \frac{\partial Ay}{\partial z}\right)$. $\dot{A}$ désigne un vecteur dont la première composante est $\frac{\partial Ax}{\partial t}$. $[A.B]$ est un produit-vecteur, dont la première composante est $(BzAy - ByAz)$. V est une constante universelle; dans le système électromagnétique on a $4\pi\mu_0 = 1$ et $4\pi V = 1$, et par suite $4\pi\varepsilon_0 = \frac{1}{9.10^{20}} \frac{\sec^2}{\mathrm{cm}^2}$.

§ 2. Les équations de Hertz sont les suivantes:

$$\int M_s \, ds = \frac{1}{V} \int \Lambda_N \, dS + \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial t} \int \mathfrak{E}_N \, dS, \tag{1}$$

$$\int E_s \, ds = - \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial t} \int \mathfrak{M}_N \, dS. \tag{2}$$

La surface S et son contour s sont entraînées par la matière. Il n'y a point de différence essentielle entre la matière et l'éther: en chaque point de l'espace l'existence d'une vitesse unique doit être admise.

La densité de la charge électrique est $\Gamma(\mathfrak{E})$, celle de la charge magnétique $\Gamma(\mathfrak{M})$ [1].

Hertz ne parle ni d'une aimantation I, ni d'une induction magnétique B. On peut introduire ces deux vecteurs en posant

$$\Gamma(I) = - \Gamma(\mathfrak{M}), \tag{3}$$

$$B_l = \mathfrak{M}_l + I_l \text{ [2]}. \tag{4}$$

---

[1]) Hertz donne à ces charges le nom de „charges vraies" et introduit en outre les „charges libres" $\Gamma(E)$ et $\Gamma(M)$. Un morceau de fer non-aimanté et dépourvu d'hystérésis porte, lorsqu'on le place dans un champ magnétique, des charges magnétiques libres, mais il ne porte pas de charges magnétiques vraies. Dans ce morceau de fer on a $\Gamma(I) = 0$, d'après l'équation (3), et le vecteur I y est considéré comme nul; mais l'aimantation I de Maxwell, dont il est question dans l'équation (4'), incompatible avec l'équation (3), n'y est pas nulle.

[2]) Pour pouvoir calculer les vecteurs B et M dans des cas particuliers, on doit admettre que le vecteur I est connu en chaque point. Lorsque dans un champ magnétique uniforme $M_z' = M'$ on introduit une sphère non-aimantée et dépourvue d'hystérésis ($I = 0$), on trouve qu'après l'introduction de la sphère on a

$$\left\{ \begin{aligned} B_1 &= M' \frac{3\mu\mu_1}{\mu_1 + 2\mu}, \text{ parallèle à l'axe des } Z, \\ Bx &= \mu Mx = -\mu \frac{\partial \Omega}{\partial x}, \\ By &= \mu My = -\mu \frac{\partial \Omega}{\partial y}, \\ Bz &= \mu Mz = \mu \left[M' - \frac{\partial \Omega}{\partial z} \right], \end{aligned} \right.$$

où l'indice 1 se rapporte à la sphère, tandis que les grandeurs appartenant au milieu ambiant sont sans indice. Dans ces équations on a

On voit que les vecteurs I et B ne sont pas complètement déterminés par ces équations; cependant on leur attribue généralement une existence réelle; la remarque faite à la fin du § 4 suffirait seule pour montrer qu'on a raison de le faire.

L'équation (2) fait voir que l'expression $\frac{\partial}{\partial t}\int \mathfrak{M}_N dS$ est nulle pour une surface fermée quelconque: la charge magnétique doit donc être constante pour chaque élément de volume. Il en résulte que nous ne pouvons considérer le cas où l'aimantation d'un corps (c'est toujours des charges magnétiques vraies, de l'aimantation dite permanente qu'il s'agit) est variable, tant que nous n'avons pas modifié la forme de l'équation (2).

§ 3. L'équation (2) peut être modifiée à cet effet de deux manières différentes.

On peut d'abord la remplacer par l'équation de MAXWELL

$$\int E_s ds = -\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial t}\int B_N dS. \tag{5}$$

En effet, des équations (3) et (4) il résulte

$$\Gamma(B) = 0; \tag{6}$$

l'aimantation I peut donc varier d'une manière quelconque sans que l'équation (5) cesse d'être applicable.

On peut aussi introduire un courant de conduction magnétique Λ' et écrire, au lieu de l'équation (2),

$$\int E_s ds = -\frac{1}{V}\int \Lambda_N' dS - \frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial t}\int \mathfrak{M}_N dS. \tag{7}$$

Par l'introduction de ce courant la forme des deux équations fondamentales devient la même. Nous pouvons choisir le courant de conduction magnétique de telle façon que les équations (5) et (7) deviennent équivalentes. Il suffit qu'on ait

$$\Omega = \frac{\mu_1 - \mu}{\mu_1 + 2\mu} a^3 M' \frac{\cos\beta}{r^2},$$

a étant le rayon, r la distance d'un point au centre de la sphère et β l'angle que fait avec l'axe des Z le rayon vecteur de ce point.

(8) $$\Lambda_N' \, dS = \frac{\partial}{\partial t} \left[(B - \mathfrak{M})_N \, dS \right]$$

ou, d'après (3) et (4),

(9) $$\Lambda_N' \, dS = \frac{\partial}{\partial t} \left[I_N \, dS \right].$$

§ 4. Les remarques suivantes doivent être faites au sujet de l'introduction de ce courant de conduction magnétique Λ'.

a) Au lieu de l'équation (4) MAXWELL écrit partout

(4′) $$B_l = M_l + I_l \;[1]).$$

L'équation (4) se trouve chez HEAVISIDE et chez COHN. Ici c'est bien l'équation (4) qui doit être employée: si nous voulions nous servir de l'équation (4′), l'équation (2) ne saurait être considérée comme la forme spéciale que prend l'équation (5) pour $I =$ const. — L'équation (4′) est employée dans la théorie des électrons.

b) Ce qui nous autorise à introduire le courant Λ' défini par l'équation (9), c'est la considération suivante. Le courant de conduction électrique Λ est accompagné d'un dégagement de chaleur, qui s'écrit par unité de volume et par unité de temps

(10) $$\Psi = \Lambda_x E_x + \Lambda_y E_y + \Lambda_z E_z.$$

On pourrait même dire que le courant de conduction électrique est défini par cette équation. En tout cas nous pouvons, par analogie, appeler „courant de conduction magnétique" un vecteur Λ' qui satisfait à l'équation

(11) $$\Psi' = \Lambda_x' M_x + \Lambda_y' M_y + \Lambda_z' M_z,$$

où Ψ' est le dégagement de chaleur par unité de volume et par unité de temps en cas de variation de l'aimantation. Or, il est évident qu'on ne peut rigoureusement démontrer que les équations (9) et (11) donnent partout pour Λ' la même valeur; mais ce qu'on sait, c'est que dans les variations cycliques où le corps considéré ne se déforme pas, en sorte que $\Lambda' = \frac{\partial I}{\partial t}$ d'après l'équation (9), et où M et I ont constamment à

[1]) A vrai dire, MAXWELL (qui se sert d'autres unités) écrit $B_l = M_l + 4\pi I_l$.

peu près la même direction, le dégagement de chaleur s'exprime par la formule

$$(12) \qquad \Psi' = \int M \frac{\partial I}{\partial t} dt,$$

l'intégration étant étendue à une période entière.

Il semble donc permis de compléter les équations de HERTZ par l'introduction du courant de conduction Λ'. Une partie du courant magnétique (aussi bien qu' une partie du courant électrique) est accompagnée d'un dégagement de chaleur; c'est cette partie là que nous appelons le courant de conduction magnétique.

c) M. HEAVISIDE considère comme analogue à la polarisation électrique $\mathfrak{E}$ non pas, comme HERTZ, la polarisation magnétique $\mathfrak{M}$, mais l'induction magnétique B. Dans son ouvrage, l'expression $\Gamma(B)$ porte le nom de densité de la charge magnétique ou „magnetification"; d'après l'équation (6), admise par M. HEAVISIDE, cette expression est nulle; la charge magnétique est donc, d'après le passage cité au § 1, note 4, une grandeur fictive. On voit, en comparant les équations (1) et (5) entre elles, que lorsque B est considérée comme analogue à $\mathfrak{E}$, il n'y a pas de terme magnétique analogue à Λ, et si l'on veut néanmoins introduire un courant de conduction magnétique, ce courant sera lui aussi une grandeur imaginaire. HERTZ ne se sert pas de pareilles fictions, et je crois pouvoir dire que M. HEAVISIDE se trompe en disant que l'analogie défendue par HERTZ est inexacte [1]). — M. EICHENWALD ajoute aux paroles citées au § 1 la remarque suivante: „Seulement nous n'avons pas de magnétisme vrai" [2]). Ici le magnétisme vrai est pris dans le sens de la „magnetification" de HEAVISIDE, et non pas dans le sens que HERTZ attribue à cette expression.

d) L'opinion d'après laquelle la charge magnétique vraie de HERTZ doit, elle aussi, être considérée comme une grandeur sans existence réelle [3])

[1]) „El. Th." I § 83: „I may here point out that a clear recognition of the correct analogies between the electric and magnetic sides of electromagnetism is essential to permanently useful work. Many bave been misled in this respect, especially in comparing MAXWELL's displacement with magnetic polarisation. The true analogue of [$\mathfrak{E}$] is B. Investigations based upon the false foundation mentioned can lead to nothing but confusion."

[2]) „Nur haben wir keinen „wahren" Magnetismus."

[3]) Voir Encyclop. d. math. Wiss. V, 2, „MAXWELL's elektromagnetische Theorie" § 15.

n'est corroborée, si je vois bien, par aucun passage de ses mémoires. Cette opinion est due, me semble-t-il, à une confusion entre les idées de M. HEAVISIDE et celles de HERTZ. — HERTZ introduit les polarisations comme des vecteurs dont les composantes sont liées à celles de la force électrique ou magnétique par des équations linéaires; la divergence de ces polarisations est la charge vraie. Il n'est pas question chez lui de polarisations autrement définies, ni d'une charge magnétique égale à la divergence de l'induction magnétique. Il dit, en parlant d'un terme qui contient la divergence de la polarisation magnétique, que ce terme est nécessaire pour expliquer l'induction unipolaire [1]); il ne parlerait évidemment pas ainsi si ce terme était nul.

e) La quantité de chaleur, représentée par l'équation (11), est une grandeur réelle. La force magnétique M étant considérée comme existant partout, le courant Λ' a lui aussi une existence réelle, et il en est de même, d'après l'équation (9), du vecteur I.

§ 5. L'équation (5) peut s'écrire

(13) $$V\int E_s\, ds = -\frac{\partial}{\partial t}\int \Pi_s\, ds,$$

où le potentiel-vecteur est défini par les équations

(14) $$P(\Pi) = B,$$

(15) $$\Gamma(\Pi) = 0.$$

MAXWELL [2]) fait voir que l'équation (13) peut s'écrire

(16) $$VE_x = B_x u_y - B_y u_x - \frac{\partial \Pi_x}{\partial t} - V\frac{\partial \psi}{\partial x}, \text{ etc.},$$

où u est la vitesse par rapport à un système quelconque d'axes rectangulaires, considéré comme immobile; on prendra en général un système d'axes entraînés par la terre dans son mouvement.

---

[1]) Gesamm. Werke II, p. 265: „Endlich bleibt übrig ein dritter und letzter Teil, welcher als eine durch konvektiv bewegten Magnetismus erregte elektrische Kraft gedeutet werden und zur Erklärung gewisser Erscheinungen der unipolaren Induktion herangezogen werden muss".

[2]) „Electricity and Magnetism", § 598.

La fonction ψ doit être déterminée dans chaque cas d'après les circonstances du problème. MAXWELL lui donne le nom de „potentiel électrique" [1]). Quelques physiciens ont été trompés par cette dénomination. M. POINCARÉ [2]) dit que d'après les idées de MAXWELL ψ est un potentiel électrostatique, en quoi il nous semble qu'il fait erreur; car, s'il en était ainsi, on devrait avoir, d'après MAXWELL,

$$(17) \qquad \frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial z}\right) + \rho = 0,$$

où ρ désigne la densité de la charge électrique.

MAXWELL écrit au contraire

$$(18) \qquad \rho = \Gamma(\mathfrak{E}),$$

et dans les corps isotropes

$$(19) \qquad \mathfrak{E} = \varepsilon E;$$

des équations (16), (18) et (19) il résulte

$$(20) \qquad \frac{\partial}{\partial x}\left[\varepsilon \left\{- \frac{B_x}{V} u_y + \frac{B_y}{V} u_x + \frac{1}{V}\frac{\partial \Pi_x}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial x}\right\}\right] + \\ + \frac{\partial}{\partial y}\left[\varepsilon \{\ldots\}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[\varepsilon\{\ldots\}\right] + \rho = 0.$$

Les équations (17) et (20) ne sont compatibles que si l'on a

$$(21) \quad \frac{\partial}{\partial x}\left[\varepsilon\left\{-B_x u_y + B_y u_x + \frac{\partial \Pi_x}{\partial t}\right\}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[\varepsilon\{..\}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[\{..\}\right] = 0,$$

équation qui n'est pas dans MAXWELL et qui n'a pas de sens.

Voici quelle est peut-être l'origine de cette erreur. Les théories qui admettent l'action à distance — de WEBER, de NEUMANN, de HELM-

[1]) „El. & Magn." § 598: „The quantity ψ is indeterminate as far as regards the problem now before us, in which the electromotive force round the circuit is to be determined. We shall find, however, that when we know all the circumstances of the problem, we can assign a definite value to ψ, and that it represents, according to a certain definition, the *electric potential* at the point $(x\ y\ z)$."

[2]) „Electricité et Optique" § 166: „La fonction ψ est une fonction quelconque des coordonnées assujettie à la seule condition d'être uniforme. MAXWELL admet que c'est le potentiel électrostatique résultant des masses électriques qui peuvent exister dans le champ."

HOLTZ, — considèrent le champ électromagnétique comme la résultante d'une superposition de deux champs partiels, dont le premier est dû aux courants et aux aimants, et le second aux charges électriques. HERTZ, dans sa thèse [1]), admet cette superposition: il se sert d'un système d'équations déduites de la théorie de WEBER. Dans le cas des rotations qu'il considère toutes les grandeurs sont indépendantes du temps. La forme que prend dans ce cas l'équation (16), savoir

$$(22) \qquad V E_x = B_x u_y - B_y u_x - V \frac{\partial \psi}{\partial x},$$

correspond à la forme d'une équation employée par HERTZ. Seulement, chez HERTZ ψ est le potentiel électrostatique, ce qui n'est point le cas chez MAXWELL.

On sait que HERTZ reconnut plus tard la supériorité de MAXWELL [2]). Dans sa thèse, il parle en peu de mots des calculs de MAXWELL, mais ne dit pas que la théorie de ce dernier conduit à d'autres résultats que celle de WEBER. Comme d'autre part MAXWELL donne à la fonction ψ le nom de potentiel électrique, la lecture de son traité, jointe à celle de la thèse de HERTZ, peut faire naître dans l'esprit une certaine confusion. On comprend dès lors que M. J. J. THOMSON, dans un Appendice ajouté par lui au chapitre IX, Part. IV, du traité de MAXWELL (troisième édition, 1892), croit devoir combattre, en se basant sur la considération d'une sphère tournant dans un champ magnétique, la prétendue opinion de l'auteur, d'après laquelle ψ serait un potentiel électrostatique. Il ajoute qu'à son avis la fonction

$$(23) \qquad \Phi = \psi - \frac{1}{V}(\Pi_x u_x + \Pi_y u_y + \Pi_z u_z)$$

est le potentiel électrostatique. Plus tard, en considérant de nouveau

---

[1]) „Ueber die Induktion in rotierenden Kugeln", 1880.

[2]) „Ausbreitung der elektrischen Kraft", p. 147: „Die Ergebnisse der Versuche, welche ich über schnelle electrische Schwingungen angestellt habe, scheinen mir der MAXWELL'schen Theorie ein Uebergewicht über die anderen Theorien der Elektrodynamik zu verleihen. Gleichwohl habe ich der ersten Deutung jener Versuche ältere Anschauungen zu Grunde gelegt, indem ich die Erscheinungen zum Teil zu erklären suchte aus dem Zusammentreffen der elektrostatischen und der elektrodynamischen Kraft. Der MAXWELL'schen Theorie in reiner Entwicklung ist ein derartiger Unterschied fremd."

le cas de la sphère tournante [1]), il est arrivé à la conclusion que la fonction ϕ elle aussi n'est pas le potentiel électrostatique: dans la théorie de MAXWELL, la décomposition du champ en deux champs partiels n'a pas de sens.

§ 6. Mais que voulait dire MAXWELL en appelant ψ le potentiel électrique dans les termes cités au début du § 5? Dans son mémoire „On Physical Lines of Force" [2]), on trouve une équation à peu près identique avec l'équation (16); au lieu de B cette équation contient le vecteur μM, c'est là la seule différence. Or la fonction ψ y est appelée „tension électrique" [3]). Cette expression nous amène à supposer que MAXWELL a voulu dire que la fonction ψ détermine une force pondéromotrice; comme le potentiel électrostatique (auquel la fonction ψ se réduit lorsque le champ est statique) possède certainement la propriété de déterminer une force pondéromotrice, la fonction ψ dans un champ quelconque peut alors être considérée comme un potentiel électrostatique généralisé, comme un potentiel électrique. La valeur qu'il attribue dans son traité (§ 619) à la force pondéromotrice dans un champ quelconque confirme cette hypothèse: d'après cette équation, la force pondéromotrice par unité de volume pour un corps non-aimanté et qu'aucun courant ne traverse a pour première composante

$$X = -\rho \frac{\partial \psi}{\partial x}. \tag{24}$$

Dans la troisième édition on a corrigé cette équation en écrivant avec M. FITZ-GERALD

$$X = \rho E_x; \tag{25}$$

mais rien ne prouve que l'équation (24) ne correspondait pas à la pensée de MAXWELL.

Au sujet des équations (16) et (24) nous avons encore deux remarques à faire.

---

[1]) „Recent Researches in Electricity and Magnetism", 1893, chapitre VII.

[2]) *Phil. Mag.* 1861.

[3]) „ψ is a function of $(x\,y\,z\,t)$, which is indeterminate as far as regards the solution of the original equations, but which may always be determined in any case from the circumstances of the problem. The physical interpretation of ψ is that it is the electric tension at each point of space."

a) Les considérations précédentes n'expliquent pas pourquoi, suivant les idées de MAXWELL, la fonction ψ, potentiel qui détermine une force pondéromotrice, doit figurer dans l'équation (16). On sait que MAXWELL s'est longtemps ingénié à inventer différents mécanismes dans le but de ramener la théorie de l'électromagnétisme à la mécanique classique. Probablement l'idée en question est-elle due à la considération d'un mécanisme. Il peut avoir songé à la pression ψ existant dans un „fluide électrique".

b) En écrivant les équations (16) et (24), MAXWELL n'a pas tenu compte de la loi de la conservation de l'énergie. On ne peut guère espérer arriver à un système d'équations compatibles avec cette loi, si ce n'est en partant de cette loi même et des équations fondamentales. C'est là la marche suivie par HERTZ dans le calcul des forces pondéromotrices [1]).

§ 7. Nous avons vu aux §§ 3 et 4 que, pour ce qui est des courants de conduction, le parallélisme entre les grandeurs magnétiques et électriques n'est pas en défaut.

Lorsqu'on introduit des axes considérés comme immobiles, les équations fondamentales (1) et (7) prennent la forme suivante

$$VP(M) = \Lambda + \dot{\mathfrak{E}} + u\,\Gamma(\mathfrak{E}) + P[\mathfrak{E}.u] \tag{26}$$

$$VP(E) = \Lambda' + \dot{\mathfrak{M}} + u\,\Gamma(\mathfrak{M}) + P[\mathfrak{M}.u]. \tag{27}$$

$P[\mathfrak{E}.u]$ est le courant de RÖNTGEN. — Notons que l'équation (27) peut également s'écrire

$$-VP(E) = \dot{B} + P[B.u]. \tag{28}$$

D'après les expériences de M. EICHENWALD il faut, pour les corps isotropes auxquels s'applique l'équation (19), remplacer $\mathfrak{E}$ par $(\varepsilon - \varepsilon_0)\,E$ dans l'expression du courant de RÖNTGEN. On peut considérer $\varepsilon_0\,E$ comme la polarisation de l'éther, et $(\varepsilon - \varepsilon_0)E$ comme celle de la matière: un corps diélectrique en mouvement n'entraînerait que cette dernière partie de la polarisation. HERTZ a déjà fait allusion à la nécessité de distinguer deux parties de la polarisation [2]). Les axes peuvent toujours

[1]) „Grundgleichungen für bewegte Körper", § 6.

[2]) „Ausbreitung der elektrischen Kraft", Anmerk. 29: „Zweckmässiger dürfte es sein, die Polarisation des Aethers als die eine, die Polarisation der ponderabeln Materie als zweite Variabele einzuführen."

être choisis comme il a été dit au § 5; rien ne nous empêche de considérer l'éther aussi comme entraîné par la terre dans son mouvement, l'hypothèse d'un éther pondérable [1]) paraissant compatible avec tous les phénomènes.

Or, s'il existait entre les phénomènes électriques et magnétiques un parallélisme complet, et si les équations (26) et (27), sauf correction du dernier terme de chacune d'elles, pouvaient certainement être admises, une partie de la polarisation magnétique devrait ne pas être entraînée par un corps en mouvement. Faraday [2]) parle en effet d'un système de forces non-entraîné par un aimant en mouvement. Cette idée se retrouve chez M. G. Mie [3]) Remarquons de plus que dans les paroles de Hertz citées plus haut il est question de distinguer deux polarisations magnétiques, tout aussi bien que deux polarisations électriques.

Malgré tout il ne paraît pas que le dernier terme de l'équation (27) doive subir pour les corps conducteurs une correction quelconque. Lorsqu'un fil conducteur se meut dans un champ magnétique, la force électromotrice induite dépend, comme l'indique ce terme, du nombre de lignes de polarisation que le fil coupe par unité de temps. Dans le cas de l'induction unipolaire, les deux derniers termes de l'équation (27) sont en jeu, si le corps a une aimantation permanente, le dernier seul lorsqu'il a une aimantation induite [4]); dans l'un et l'autre cas le dernier

[1]) Voir p. e. H. A. Lorentz, Encyclop. d. math. Wiss. V 2, „Elektronentheorie" § 64.

[2]) „Experimental Researches" § 3090: „When lines of force are spoken of as crossing a conducting circuit, it must be considered as affected by the *translation* of a magnet. No mere rotation of a bar magnet on its axis produces any induction effect on circuits exterior to it... The system of power of a magnet must not be considered as necessarily revolving with the magnet... The magnet may even in certain cases be considered as revolving amongst its own forces and producing a full electric effect, sensible at the galvanometer". § 220: „Thus a singular independence of the magnetism and the bar in which it resides is rendered evident."

[3]) „Entwurf einer allg. Theorie der Energie-übertragung" (*Sitzungsber. d. Wien. Ak. d. Wiss.* Bd. CVII, Abth. II*a*, 1898), p. 1179: „Befindet sich in dem Raumelement gewöhnliche Materie, so müssen wir jedenfalls einen Teil dieser [electrischen oder magnetischen] Energieform als innere Energieform bezeichnen, da sie bei Ortsänderungen der Materie zum Teil mitgeführt wird. Ein Teil aber ist, so viel wir heute wissen, unabhängig von der Materie und folgt den Bewegungen wenigstens nicht unmittelbar."

[4]) Nous admettons que le corps et le champ sont parfaitement symétriques par rapport à l'axe de rotation.

terme de l'équation (28) est seul en jeu. Ici aussi les observations confirment d'une façon satisfaisante l'équation (27). Seul M. O. GROTRIAN a observé une force électromotrice supérieure de plus de 14 % à celle qu'indique la théorie [1]).

Pour les corps non-conducteurs le dernier terme de l'équation (27) ne correspond pas aux résultats expérimentaux. M. J. J. THOMSON [2]) le soupçonnait depuis longtemps; les expériences de M. R. BLONDLOT [3]) et de M. H. A. WILSON [4]) l'ont démontré. — Notons que d'après la théorie des électrons le champ est déterminé par l'équation (28) lorsque le corps tournant est conducteur, et qu'il faut multiplier par le facteur $\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon}$ le champ calculé d'après cette équation lorsque le corps considéré est non-conducteur, ce qui est conforme aux expériences de MM. BLONDLOT et WILSON [5]).

Il semble donc au premier abord qu'une équation unique de la forme (27) ne puisse servir à calculer le champ, à la fois pour les corps conducteurs et pour les corps non-conducteurs en mouvement.

Toutefois M. E. COHN [6]) a proposé de conserver les deux équations

1) „Unipolare Induktion", *Ann. d. Phys.*, 6, 1901. Si l'on considère ce résultat comme digne de confiance et si l'on admet d'après les expériences de FARADAY (Exp. Res." § 3092) et de M. E. HOPPE (*Ann. d. Phys.* 8, 1902) qu'il n'y a pas de courant, lorsque l'aimant tourne avec un fil conducteur reliant deux points arbitrairement choisis de sa surface, il faut admettre que l'expression ordinaire pour la force électromotrice induite dans un fil conducteur mobile n'est pas non plus absolument exacte.

2) „Rec. Res." § 438: „The question as to whether or not the [equation (27)] is true for moving insulators as for moving conductors, is a very important one. The truth of [this equation] for conductors has been firmly established by experiment, but we have, so far as I am aware, no experimental verification of [it] for insulators... Now it is quite conceivable that though a conductor, or a dielectric with a considerable inductive capacity, might when in motion produce a considerable disturbance of the FARADAY tubes in the ether in and around it, yet little or no effect might be produced by the motion of a substance of small specific inductive capacity such as a gas, etc."

3) „Sur l'absence de déplacement él. lors du mouvement d'une masse d'air dans un champ magnétique" *C. R.* 133, 1901.

4) „On the electric effect of rotating a dielectric in a magnetic field." *Proc. Roy. Soc.* 73, 1904, p. 490.

5) Voir Encyclop. d. math. Wiss. V 2, „Elektronentheorie" § 45.

6) „Ueber die Gleichungen des electromagnetischen Feldes für bewegt Körper, *Ann. d. Phys.*, 7, 1902. M. COHN y pose $V = 1$ et écrit

$$\mathfrak{E} = \varepsilon E - \varepsilon_0 \mu_0 [u . M] \qquad \mathfrak{M} = \mu M + \varepsilon_0 \mu_0 [u . E].$$

fondamentales (26) et (27), et de n'apporter aucune correction aux derniers termes de ces équations, mais de remplacer par d'autres formules l'équation (19) et son analogue. Dans les équations de M. COHN le parallélisme entre les grandeurs électriques et magnétiques — abstraction faite des courants de conduction, le courant Λ' étant supposé nul — est parfait. Les résultats des expériences de MM. EICHENWALD et WILSON sont d'accord avec la théorie de COHN. [1]) On peut donc dire qu'aujourd'hui encore la considération du parallélisme entre les grandeurs électriques et magnétiques a une certaine valeur heuristique.

§ 8. L'énergie électrique est souvent considérée comme potentielle, et l'énergie magnétique comme cinétique. D'après beaucoup de physiciens cette distinction est presque indispensable.

Elle l'est en effet si l'on veut se servir des équations de LAGRANGE.

Mais il est difficile de dire quelle est l'idée dominante dans les travaux de MAXWELL et de ses successeurs. D'après M. POINCARÉ [2]) la partie essentielle du traité de MAXWELL est celle où il applique les équations de LAGRANGE. L'effort constant que fait MAXWELL pour localiser l'énergie n'est il pas plus caractéristique encore? [3]) Remarquons à ce propos qu'il faut en tout cas distinguer deux parties de l'énergie, dont l'une appartient à la matière, l'autre à l'éther [4]), et peut-être une

[1]) E. COHN. „Zur Electrodynamik bewegter Systeme" (Sitzungsber. d. Kön. preuss. Ak. der Wiss. 10 Nov. 1904) § 6: „Ein thatsächlicher Unterschied bleibt aber bestehen zwischen den LORENTZ'schen Gleichungen und den meinigen, sobald man auch die paramagnetischen und diamagnetischen Körper in den Kreis der Betrachtung zieht.... Obwohl nun hier, im Gegensatz zu den sonstigen Differenzen, eine Abweichung in Gliedern erster Ordnung besteht, so scheint dennoch praktisch ein Experimentum crucis auch in dieser Beziehung ausgeschlossen zu sein".

[2]) „Electricité et Optique", Introduction: „Pour démontrer la possibilité d'une explication mécanique de l'électricité, nous n'avons pas à nous préoccuper de trouver cette explication elle-même, il nous suffit de connaître l'expression des deux fonctions T et U qui sont les deux parties de l'énergie, de former avec ces deux fonctions les équations de LAGRANGE et de comparer ensuite ces équations avec les lois expérimentales."

[3]) „El. and Magn." § 62: „The peculiar features of the theory are:

That the energy of electrification resides in the dielectric medium, etc."

§ 866. „Whenever energy is transmitted from one body to another in time, there must be a medium or substance in which the energy exists after it leaves one body and before it reaches the other".

[4]) Voir le passage de M. G. MIE, cité au § 7.

troisième appartenant aux deux simultanément. On n'a pas réussi à développer cette idée d'une manière entièrement satisfaisante.

Quoi qu'il en soit, il n'est pas étonnant que l'idée d'une distinction à faire entre deux catégories d'énergie — l'énergie cinétique et l'énergie potentielle — existe encore aujourd'hui chez presque tous les physiciens [1]). En effet, les théories anciennes, où l'action à distance est admise, ne peuvent évidemment, depuis que la loi de la conservation de l'énergie est connue, se passer de l'énergie potentielle. En abandonnant l'idée d'une action à distance on aurait pu se proposer d'abandonner en même temps l'hypothèse des deux catégories. Mais des idées qui peuvent sembler superflues ne disparaissent pas nécessairement. Les considérations du § 5 par exemple font voir que les meilleurs physiciens, tout en se servant des équations de MAXWELL, d'après lesquelles il n'y a qu'un seul champ électromagnétique et non pas deux champs superposés, ont néanmoins quelque peine à reconnaître que dans un champ quelconque il n'existe pas de potentiel électrostatique.

Ce qui est certain, c'est que dans les travaux de HERTZ antérieurs aux „Prinzipien der Mechanik", ainsi que dans ceux de COHN et de beaucoup d'autres physiciens encore, les équations de LAGRANGE ne jouent ni un rôle prépondérant, ni même un rôle quelconque: on peut étudier le champ électromagnétique sans poursuivre le but de réduire tous les phénomènes à la mécanique classique.

Avons-nous des raisons suffisantes pour dire que l'énergie électrique et l'énergie magnétique ont des caractères opposés?

Utrecht, le 12 nov. 1904.

---

[1]) HERTZ. „Die Prinzipien der Mechanik" 1894 Einleitung: „Es ist aber als eine erste allgemeine Erfahrung einzuführen, dass die vorhandene Energie sich stets in zwei Teile zerfällen lässt, von welchen der eine allein durch die gegenseitige Lage der Massen bedingt ist, der andere aber von ihrer absoluten Geschwindigkeit abhängt."

SUR L'EXCITATION PAR TRAUMATISME, LE PARASITISME ET L'ÉCOULEMENT GOMMEUX CHEZ LES AMYGDALÉES

PAR

M. W. BEIJERINCK et A. RANT.

Il y a déjà longtemps qu'on a reconnu [1]) qu'un hyphomycète, vivant en parasite dans l'écorce des Amygdalées, appelé *Coryneum beijerinckii* par M. Oudemans (*Hedwigia*, 5 sept. 1883, n°. 8), mais probablement identique à *Clasterosporium amygdalearum* Sacc. (= *Helminthosporium carpophilum* (Lév.) Aderh.), donne lieu à un écoulement de gomme abondant et persistant, quand on l'inocule dans le cambium de ces arbres.

Au commencement, on a émis de divers côtés des doutes sur l'exactitude de cette observation, qui a été confirmée d'autre part. Actuellement il ne saurait plus régner de l'incertitude à ce sujet; la preuve en a été fournie au moyen des cultures pures [2]) du champignon en question. Ce sont particulièrement les recherches détaillées de M. Aderhold [3]) qui ont étendu à plus d'un point de vue notre connaissance du phénomène de la gommose parasitaire.

---

[1]) M. W. Beijerinck, Maladie de la gomme chez les plantes; ces *Archives*, 19, 1886.

[2]) Les cultures pures sont d'une préparation bien plus difficile qu'on ne l'attendrait d'un champignon, dont la croissance est aussi vigoureuse. Il est recommandable de se servir d'une décoction de feuilles de pêcher dans de l'agar à peptone, ou de l'agar à moût dilué, et on obtient alors, soit une forme très virulente, très sporulante, ou une forme peu virulente, avec peu de spores, ou même un mycélium stérile, qui se comporte comme saprophyte, ou du moins comme un faible parasite. Depuis 1886 j'ai fait de nombreuses expériences avec de pareilles cultures pures.

[3]) Ueber *Clasterosporium carpophilum* (Lév.) Aderh. und dessen Beziehungen zum Gummifluss. *Arbeiten der Biolog. Abteil. des Gesundheitsamtes*, Bd. II, 1902, Heft 5. p. 515.

Mais, dans toutes les recherches antérieures, on n'a pas assez fait attention au rapport qui existe entre l'écoulement gommeux et l'excitation produite par une blessure, ni à celui entre cette excitation et le parasitisme; voilà comment il se fait qu'une théorie satisfaisante du processus manque encore complètement. Les nouvelles expériences, que j'ai entreprises avec le concours de M. A. Rant, dans le but de faire la lumière sur ce côté de la question, ont permis de se faire une meilleure idée de la relation entre ces phénomènes, dont les pages suivantes donnent un aperçu préliminaire, et qui sera traitée plus en détail à une autre occasion.

Comme objets d'expérience nous nous sommes surtout servis du pêcher et du pêcher-amandier [1]), parce que ces espèces sont très sensibles à des lésions et y réagissent aisément par un écoulement de gomme. Le cerisier, le prunier et l'abricotier ne donnent pas aussi facilement de la gomme quand on les blesse, mais présentent d'ailleurs des phénomènes identiques.

Nous communiquerons d'abord les observations faites sur des tiges très jeunes, encore vertes, puis celles sur des tiges plus âgées, présentant un ou plusieurs anneaux totalement lignifiés.

1. *Lésion du cambium de jeunes rameaux verts.*

Quand en plein été on blesse jusque dans le cambium et le bois secondaire de jeunes pousses du pêcher ou du pêcher-amandier, on constate qu'en moins d'une semaine, parfois même en 4 jours, des gouttelettes de gomme apparaissent sur quelques blessures. Près du sommet de la pousse l'écoulement gommeux est faible; puis vient une zône, longue de 1 à 2 décimètres, où le phénomène est le plus intense ; plus bas encore il diminue de nouveau, et il finit par disparaître complètement quand on s'éloigne davantage du sommet. La région la plus sensible est donc celle qui est située au-dessous et tout près de la zône du maximum de croissance longitudinale, mais ce n'est pas cette zône ellemême. La raison pour laquelle elle ne se confond pas avec cette zône, c'est sans doute que l'écoulement gommeux est en rapport avec la crois-

[1]) *Amygdalus amygdalo-persica*; Duhamel Dumonceau, Arbres fruitiers, Tab. 4; Grenier et Godron, Flore de France, T. I, 1848, p. 512.

sance en épaisseur cambiale, aussi bien celle du cambium que celle du procambium; or, dans les parties qui s'allongent encore cette croissance est faible, et les autres tissus parenchymateux sont incapables de se transformer en gomme. Cette circonstance est d'une importance capitale pour l'explication du phénomène.

Il importe aussi de remarquer le fait que, quand on fait l'expérience sous la forme considérée ici, les portions du rameau déjà recouvertes d'une couche subéreuse ne présentent pas non plus d'écoulement gommeux, quand en été on les blesse au cambium. Mais je montrerai tantôt qu'il n'en est pas ainsi en toutes circonstances, et que cela dépend notamment de la saison; on doit donc conclure que c'est l'état physiologique dans lequel se trouve le tissu qui détermine la possibilité ou l'impossibilité de la formation de la gomme.

L'examen microscopique des blessures où se forme de la gomme a appris, que cette substance sort de fins canaux qui se trouvent à l'intérieur de l'anneau de cambium, qu'ils touchent directement par la face extérieure. Au point de vue anatomique cette gomme correspond donc à l'aubier secondaire, qui s'est arrêté dans son développement et est devenu fluide quand il était encore à l'état cambial ou cellulaire. La formation de canaux séparés résulte du fait, que les cellules du cambium des rayons médullaires se transforment bien plus difficilement en gomme que le jeune bois entre ces rayons. Cependant la gommose peut finir par affecter aussi les rayons médullaires en voie de formation, et il se forme alors des cavités gummifères plates ou des canaux elliptiques larges. Les cellules et faisceaux de cellules trichomatiques, bien connues et souvent figurées, qui pénètrent dans les canaux gummifères, proviennent d'ordinaire de la transformation du jeune cambium des rayons médullaires.

La situation et l'extension des canaux gummifères sont étroitement liées à la localisation et l'importance de la blessure. Quand la lésion est faible, on ne trouve les canaux que dans son voisinage immédiat; ce n'est que quand la blessure est pénétrante et atteint la moelle des rameaux que les canaux se forment sur tout son pourtour. Les canaux atteignent une longueur de 1 à 10 mm.; leurs extrémités sont situées à peu près sur une ellipse, dont la blessure occupe le foyer inférieur (c. a. d. tourné vers la base du rameau). Ainsi donc l'excitation traumatique peut s'observer un peu plus loin vers le haut que vers le bas de la blessure, et latéralement elle s'étend encore moins loin que dans

le sens longitudinal. Quand la lésion offre peu d'étendue, p. ex. quand on a pratiqué une petite incision transversale ou simplement une piqûre, on observe, d'accord avec ce qui précède, que les canaux les plus larges sont au centre et que latéralement ils deviennent d'autant plus étroits qu'ils sont plus éloignés de la blessure.

Résumant ce qui précède, nous arrivons à cette conclusion, que la gomme traumatique, qui se forme en été dans les jeunes rameaux verts, sous l'influence d'une excitation s'étendant elliptiquement autour de la blessure, se forme aux dépens de l'aubier en voie de développement, tandis que tous les autres tissus, dont le développement est plus avancé ou achevé, quelles que soient leur nature et leur situation, ne sont pas affectés par l'écoulement gommeux. En un mot, le phénomène repose sur une transformation pathologique du tissu ligneux embryonnaire, causé par une excitation traumatique.

2. *Lésion du cambium de branches plus âgées.*

Quand on coupe aux mois de février et mars des branches, âgées d'un an ou plus âgées encore, d'un pêcher, d'un pêcher-amandier, d'un abricotier, d'un cerisier ou d'un prunier, et qu'on les place avec leurs bases dans l'eau dans une chambre chauffée, on observe au bout de 5 à 10 jours que toutes les branches saines et vigoureuses, sans exception, laissent suinter de la gomme par l'anneau cambial de la section. Des coupures que l'on pratique à cette époque dans de pareils rameaux, traversant l'écorce et pénétrant jusque dans le cambium, présentent le même écoulement, qui est surtout sensible quand la section est oblique ou transversale, tandis qu'il l'est moins quand la plaie est longitudinale.

Des blessures analogues, faites à l'air libre dans cette saison, ne donnent pas lieu à un écoulement gommeux, sans doute parce que la température est trop basse pour rendre possible les processus biochimiques nécessaires au phénomène. D'autre part, ces mêmes branches, quand on les blesse de la même façon en été, ne réagissent pas par un écoulement de gomme, pas plus quand on les conserve dans l'eau dans une chambre que quand on les laisse sur l'arbre. Il en résulte clairement que c'est surtout de l'état particulier du cambium au printemps que dépend la formation de la gomme. Mais il n'en est plus ainsi quand la plaie est infectée par *Coryneum*, qui excite toujours à une production de gomme abondante.

Quand on examine au mois de février l'anneau cambial au voisinage d'une section d'où coule la gomme, on observe ce qui suit:

On constate en premier lieu qu'en cette saison le „cambium" se compose de plusieurs couches et non d'une couche unique de cellules. Dans tous les cas, le contraste entre l'écorce et le bois n'est pas fort marqué dans ce tissu cellulaire, et il est impossible d'indiquer où s'établira la limite entre les deux. Mais ce qui est particulièrement intéressant, c'est la formation de canaux gummifères dans ce manteau cambial, composé de plusieurs (4 à 6) couches de cellules, dans le voisinage, et même jusqu'à une distance considérable des portions lésées, d'une façon qui est tout à fait la même que nous l'avons décrit tantôt pour les jeunes rameaux verts. Il est vrai que, vu le manque de différenciation dans le cambium, et l'inactivité de la croissance en épaisseur, leur origine dans la partie qui correspond à l'aubier, et non à l'écorce secondaire, est difficile à établir, et exige un examen minutieux et poursuivi du développement du bois. Mais on arrive à la conclusion certaine, que la gomme se forme, dans ce cas aussi, aux dépens du bois embryonnaire.

Dans cette épreuve en chambre avec des branches âgées, l'extension et la disposition des canaux gummifères sont plus nettes et d'un examen plus facile que pour les jeunes rameaux. C'est au milieu de leur longueur que ces canaux ont la plus grande largeur, et leurs extrémités sont étroites; les canaux du milieu, c. à d. ceux qui sont les plus rapprochés de la blessure, sont les plus volumineux. Ici aussi les canaux aboutissent à l'intérieur d'une ellipse, dont la plaie occupe à peu près le foyer inférieur. On reconnaît donc facilement que l'excitation se propage plus loin dans le sens du sommet que vers la base de la pousse; une circonstance que l'on pourrait expliquer en admettant que l'excitation se propage dans le xylème avec la „sève ascendante." L'observation de M. Aderhold, que l'infection par *Coryneum* de blessures faites au-dessus d'un „anneau" sans écorce, dans un rameau annelé par incision, donne lieu à un écoulement gommeux beaucoup plus fort qu'au-dessous de l'anneau, n'est pas en désaccord avec cette supposition, puisque la „sève descendante" apporte au-dessus de l'anneau les aliments, dont *Coryneum* a besoin pour se développer et qui manquent bientôt au-dessous de l'anneau.

Des deux côtés d'une blessure latérale, les canaux s'étendent d'autant plus loin que la lésion est plus profonde et plus étendue; il est donc pos-

sible de transformer en un système de canaux gummifères, par des incisions profondes, l'anneau cambial presque tout entier, tout comme pour les sections transversales. Ici comme pour des rameaux verts, le cambium des rayons médullaires produit bien plus difficilement de la gomme que les portions interradiales, qui produisent plus tard le vrai bois. Pourtant, quand l'excitation traumatique est très énergique, le cambium des rayons médullaires se liquéfie également, et les canaux communiquent alors latéralement en donnant naissance à des cavités plates.

En résumé, nous arrivons pour les branches âgées aux mêmes conclusions que pour les jeunes pousses: l'écoulement gommeux est dû à une liquéfaction de l'aubier embryonnaire, produite par excitation traumatique.

Le fait bien connu, que l'on observe souvent (mais pas toujours) chez les Amygdalées, dans le bois de tout âge, des cavités et des canaux gummifères, s'accorde parfaitement avec ce qui précède, quand on admet que les canaux du vieux bois, éloignés du cambium, se sont formés il y a longtemps déjà, quand la région dévastée était encore à l'état embryonnaire. *Le bois complètement formé ne se liquéfie jamais.* Il résulte encore de ce qui précède, que le cambium n'est pas détruit par le processus, car, en dehors des cavités à gomme, il a formé régulièrement les anneaux ligneux annuels.

Quelle est la dimension que peut atteindre un canal gummifère, et comment il se fait que la même couche de cambium forme alternativement du bois et de la gomme, sous l'influence d'une excitation traumatique persistante, comme dans le cas d'infection par *Coryneum*, voilà des questions non encore résolues.

3. *Excitation produite par des poisons ou par brûlure.*

Bien que nous ne sachions pas pour le moment ce qu'on doit entendre par excitation traumatique, il est cependant à supposer qu'il s'agit d'une influence des cellules mourantes, nécrobiotiques, sur les cellules cambiales vivantes. On peut donc s'attendre à ce que des poisons violents, introduits dans le cambium, agissent d'une manière analogue, et peut-être bien plus énergique encore, qu'une simple blessure, puisque la diffusion du poison peut entraîner la mort d'un nombre plus grand de cellules successives. Il était d'ailleurs probable que des lésions par

brûlure se comporteraient de même, quoique plus faiblement que de forts poisons. Cette supposition a été reconnue exacte.

Je me suis servi comme poison de sublimé corrosif, et en été j'ai obtenu avec cette substance des résultats décisifs déjà au bout de 4 à 7 jours: des piqûres faites dans de jeunes rameaux verts de pêcher, et infectées par ce poison, donnaient beaucoup plus de gomme qu'on n'aurait pu l'attendre de simples piqûres. Puisque le sublimé est un poison mortel pour les champignons, le traitement par cette substance excluait toute possibilité que la cause immédiate de la gommose fût la présence d'une bactérie parasite, p. ex. une bactérie mucogène non cultivable; la gomme n'est donc pas un mucus bactérien, ainsi que le prétendent quelques auteurs peu experts. Le fort écoulement gommeux produit par le champignon *Coryneum* s'explique par le fait qu'il engendre un poison violent, agissant comme le sublimé, et qui produit une excitation traumatique de longue durée.

La circonstance, que les plaies infectées par le sublimé se résolvent en gomme, même chez les parties âgées des branches et à une époque où la lésion seule ne donnerait lieu à aucun écoulement, est d'accord avec l'action particulièrement intense de ce poison. C'est ainsi qu'au mois de juillet des rameaux d'abricotier assez vieux ont fourni beaucoup de gomme par des blesures traitées au sublimé, alors qu'en cette saison les mêmes blessures guérissent aisément, quand elles ne sont pas empoisonnées, par formation d'un cal, mais sans produire de la gomme.

Les lésions par brûlure ont donné le même résultat, quoique moins marqué; ce qui est facile à comprendre, puisque le sublimé, en pénétrant lentement par diffusion dans les tissus mourants, détruit pendant longtemps de nouvelles cellules, de plus en plus éloignées de la blessure. Pour les brûlures au contraire, que j'ai provoquées au soleil au moyen d'une loupe, le champ atteint est et reste limité. Il est évident qu'au centre d'un pareil champ on trouve des cellules mortes, entourées d'une zône de cellules nécrobiotiques, ces dernières ayant ceci de caractéristique, que leur protoplasme est mort, tandis que les enzymes ou autres substances enzymateuses ont conservé leur activité. Particulièrement dans ce cas la conclusion semble inévitable, que l'influence de ces derniers corps, c. à d. des substances nécrobiotiques, sur les cellules vivantes qui les environnent est la cause de l'écoulement gommeux.

Cette manière de voir nous fait supposer qu'il y a quelque analogie entre la transformation du bois embryonnaire en gomme et l'action des

enzymes cytolytiques, rappelant la „cytase" des physiologistes, qui peut dissoudre des cellules entières, et non la même notion chez les botanistes, par laquelle ils ont en vue la liquéfaction de la paroi cellulaire seulement, et pour laquelle les noms plus spéciaux de cellulase, gélase et pectosinase conviennent mieux.

L'hypothèse émise en 1886 (l. c.), que la substance enzymateuse, engendrant la gomme, proviendrait du champignon *Coryneum*, s'écarte de la manière de voir actuelle, en ce sens que l'on peut maintenant considérer comme démontré, que l'action excitante du champignon repose sur un poison, et que ce sont les cellules végétales nécrobiotiques ellesmêmes qui secrètent l'agent de la gommose.

Cet agent quitte sans doute les cellules et agit sur les cellules environnantes jusqu'à une certaine distance; c'est ce qu'on peut conclure du fait, que la gomme ne provient pas exclusivement des cellules de la plante, mais peut, dans le cas d'une infection par *Coryneum*, être formée en partie par la transformation des cellules mycéliennes du champignon lui-même, ainsi que je l'ai représenté dans mon mémoire de 1886. J'y ajouterai encore que l'étude des cultures pures a démontré, que ces cellules mycéliennes, qui ont la propriété de se transformer, ne se rencontrent que dans les plaies gummipares des Amygdalées et ne se forment jamais dans les cultures sur un autre terrain que le bois vivant.

L'hypothèse que les enzymes cytolytiques, provenant des cellules nécrobiotiques, seraient la cause de la maladie de la gomme, se trouve corroborée indirectement par le fait que, chez les plantes supérieures, on constate l'activité d'un corps cytolytique, lors de la formation des trachéides et des vaisseaux dans le méristème cellulaire ou dans le procambium. Ici la transformation repose indubitablement sur une cytolyse, dans laquelle les parois longitudinales lignifiées des éléments atteints restent seules intactes, tandis que les matières produites par la cytolyse consistent, au moins partiellement, en corps de nature gommeuse, que l'on peut retrouver dans les vaisseaux.

Suivant notre manière de voir, l'excitation traumatique ne ferait donc qu'activer un processus qui se produit déjà dans la vie normale, et notamment, puisque l'écoulement gommeux n'est réellement important que dans l'aubier secondaire, précisément là où la cytolyse physiologique doit être certainement la plus forte dans les conditions normales.

La gomme que l'on trouve dans beaucoup d'espèces de bois se laisse donc ranger sans difficulté dans le même ordre de phénomènes. En effet,

si notre hypothèse est exacte, il faut que la gomme qui se produit dans la formation normale des vaisseaux soit résorbée dans les circonstances ordinaires; mais il n'y a pas lieu de s'étonner que cette résorption n'est pas toujours complète, et que bien souvent une partie de la gomme échappe à cette résorption et se retrouve alors, comme produit physiologique, même dans les vaisseaux complètement développés.

Voici comment nous pouvons résumer provisoirement, d'après ce qui précède, la théorie de l'écoulement gommeux:

1. La plante normale engendre des substances cytolytiques, qui contribuent à la formation des vaisseaux et des trachéides.

2. La gomme physiologique qui se forme par leur action est ordinairement résorbée, mais dans certaines circonstances on peut encore la retrouver comme telle dans le creux des vaisseaux mûrs.

3. L'écoulement gommeux repose sur une activité excessive de pareilles substances cytolitiques, engendrées par les cellules nécrobiotiques, la nécrobiose signifiant la fonction cellulaire qui subsiste après la mort du protoplasme, les substances enzymateuses ayant conservé leur activité.

4. Les poisons, comme le sublimé corrosif ou le poison produit par *Coryneum*, augmenteraient donc indirectement la cytolyse dans le cambium et dans l'aubier qui en résulte.

Il est clair que, dans cette théorie, deux processus peut-être tout à fait différents, savoir la cytolyse et la lignification, n'ont pas été suffisamment séparés. Mais la possibilité que les corps qui participent à la lignification, comme la vanilline, le méthylfurfurol, la pyrocatéchine etc., prennent également part à la cytolyse, rend infructueuse pour le moment toute spéculation relative à ce sujet.

4. *Influence de saprophytes sur l'excitation traumatique et l'écoulement de gomme chez de jeunes rameaux verts. Parasitisme.*

Nous avons vu tantôt que dans les expériences de traumatisme, faites sur de jeunes rameaux en juillet, ces rameaux n'étaient capables de produire de la gomme que sur une faible longueur; les parties relativement âgées ne produisent pas de gomme en été, mais leurs blessures guérissent rapidement et radicalement par formation d'un cal.

En comparant entre eux plusieurs des rameaux ainsi blessés, on

constate une différence notable quant à la longueur de la zône, où se trouvent les blessures présentant l'écoulement gommeux; cette zône peut notamment être plus courte que 1 décimètre, mais elle en peut aussi dépasser deux.

Voici quelle semble être l'explication de ce phénomène important:

D'après notre manière de voir, l'écoulement gommeux est la conséquence directe d'un processus nécrobiotique; toutes les causes qui produisent la nécrobiose donnent donc lieu à cet écoulement. Or, si de simples blessures suffisent déja à la produire dans des conditions déterminées, d'autres circonstances aussi, entraînant la mort des cellules, doivent avoir la même conséquence. Pour ce qui regarde les saprophytes, c. à d. les microbes qui, sans engendrer des poisons spécifiques, vivent des sucs végétaux ou se développent dans ces liquides, ces organismes doivent, quand ils se multiplient outre mesure, entraîner la mort des cellules voisines de leur hôte en empêchant l'accès de l'oxygène, et occasionner ainsi une augmentation de l'excitation traumatique, quand ils sont introduits dans des blessures. Si cette idée est exacte, on peut s'attendre à ce qu'une jeune pousse portant des saprophytes offre des blessures produisant de la gomme en nombre plus grand que d'autres qui n'en portent pas. Pour mettre cette supposition à l'épreuve, j'ai pris des rameaux tout à fait semblables, et je les ai blessés d'une façon identique; chez quelques-uns d'entr'eux j'ai introduit *Dematium pullulans* dans la blessure. Ce champignon est un véritable saprophyte des Amygdalées et il se trouve très souvent, sans qu'on s'en aperçoive, sur des feuilles tendres, mais saines, sur des rameaux et surtout sur de jeunes fruits; mais il n'est pas assez répandu pour infecter toute blessure obtenue par une simple lésion. Ma prévision a été pleinement confirmée: le jeune rameau vert, artificiellement infecté par le champignon, portait des blessures présentant la gommose jusqu'à une distance du sommet bien plus grande que le rameau non infecté. Mais les portions âgées de la pousse possèdent l'immunité à l'égard de ces saprophytes, ce qui fait que des plaies infectées, faites dans des branches âgées de deux ou plusieurs années, guérissent normalement, sans donner de la gomme; donc tout autrement, comme on voit, que dans les cas d'infection par *Coryneum*.

J'ai obtenu un résultat analogue au moyen d'un saprophyte que j'ai isolé et déterminé comme *Phyllosticta persicae*. Avec des bactéries isolées de la gomme je n'ai pas réussi à produire le même phénomène;

j'ai reconnu qu'ils étaient absolument inactifs, probablement parce qu'ils ne pouvaient pas se développer suffisamment dans les sucs des cellules tuées par la lésion, pour produire l'asphyxie des cellules non atteintes, en empêchant complètement l'accès de l'oxygène. Mais on trouvera certainement d'autres espèces de bactéries, qui se comporteront comme les saprophytes dont je viens de parler [1]).

Je profiterai de cette occasion pour faire quelques remarques sur la flore saprophytique normale des plantes supérieures en général.

MM. BURRI et DÜGGELI sont d'avis que c'est une espèce déterminée de bactéries, qu'ils ont appelée *Bacillus herbicola* [2]), qui est non seulement le principal représentant, mais pour ainsi dire l'unique représentant de cette flore. Bien que j'accorde que cette bactérie [3]), que j'ai moi-même découverte, il y a déjà plusieurs années, et que j'ai appelée *B. anglomerans* [4]), est universellement répandue, des recherches étendues m'ont cependant appris qu'il y a encore d'autres microbes qui jouent un rôle important comme saprophytes normaux.

Pour ce qui regarde en premier lieu la manière dont se présente le *B. anglomerans* (= *B. herbicola*) et sa répartition, je recommande le procédé suivant pour découvrir cette espèce: on n'a qu'à laisser germer une graine (le trèfle, le froment, le chanvre, le lin, *Brassica*, *Vicia*, *Phalaris* et bien d'autres semences encore ont été employés) sur un morceau de papier buvard humide, placé dans un thermostat de 25 à 30° C. Dès que la racine de l'embryon apparaît, plusieurs cellules de la calyptra sont déjà écorchées, et, dans la masse mucilagineuse ainsi formée, notre bactérie ne manque presque jamais de se développer,

---

[1]) Cette prévision a déjà été confirmée par des recherches récentes de MM. ADERHOLD et RUHLAND, *Centralbl. f. Bakteriologie*. Bd. 15, pag. 376, 1905.

[2]) Die Bakterienflora gesunder Samen und Keimpflanzen (*Centralbl. f. Bakt.*, Abt. II, Bd. XII, 1904, p. 602).

[3]) L'histoire de cette bactérie prouve d'une façon caractéristique que la détermination des espèces bactériennes, même les plus vulgaires, n'est pas de la compétence de tout le monde. La présence de cette bactérie sur les racines de toute espèce de plantes a conduit FRANK à leur attribuer la formation des tubercules des Papilionacées, ainsi qu'il résulte clairement de sa fig. 34, Pl. I des *Landwirtschaftl. Jahrb.* 1890. Son *Rhizobium leguminosarum* n'est donc pas autre chose que mon *B. anglomerans* ou que le *B. herbicola* de MM. BURRI et DÜGGELI, et il n'a absolument rien à voir dans les tubercules des Papilionacées.

[4]) *Botanische Zeitung*, 1888, p. 749.

puisqu'elle supporte bien l'exsiccation et qu'elle existe toujours dans la poussière qui couvre l'enveloppe de la graine. On n'a donc rien d'autre à faire, qu'à saisir au moyen d'une pincette les graines qui ont germé, et à tracer au moyen de l'extrémité de la racine des traits inoculatoires sur la surface d'une plaque de gélatine appropriée, p. ex. au bouillon de viande. Au bout de 1 à 2 jours on obtient ainsi des séries entières de colonies, parfois constituées exclusivement par le *B. anglomerans*, d'autres fois mélangées d'autres bactéries communes. L'espèce en question se reconnaît aisément aux zooglées très caractéristiques (qui se rencontrent pourtant sous la même forme chez d'autres espèces encore), et le plus souvent aussi à la couleur jaune ou brun clair des colonies; mais ces dernières ne sont pas rarement incolores, ce qui rend le diagnostic un peu plus difficile.

Tandis que M. Düggeli prétend que *B. herbicola* se rencontre aussi en grandes quantités sur les feuilles de toute espèce de plantes, mes propres recherches m'ont donné la conviction, que cela n'est pas rare, il est vrai, mais que leur existence sur les feuilles est loin d'être aussi générale que dans le mucus de la calyptra des sommets des racines. En outre, la véritable flore saprophytique, du moins celle des feuilles des arbres, que j'ai étudiée spécialement, consiste principalement en de tout autres microbes, notamment des Dématies, des Blastomycètes, parmi lesquels on doit ranger les levures rouges et incolores du sol, et certaines moisissures très communes, appartenant aux genres *Trichosporium*, *Cladosporium* et *Epicoccum* [1]): par contre, les bactéries ne s'y présentent que rarement en quantités considérables, et je m'étonne que MM. Burri et Düggeli n'aient pas remarqué ce fait pourtant très évident. Ce sont surtout les Dématies qui, en plusieurs espèces, constituent la majeure partie de cette flore, et c'est précisément pour cela que je me suis servi, pour mes expériences d'infection de blessures cambiales, d'une espèce de ces microbes fort répandue sur les Amygdalées. Le fait, que les Dématies se rencontrent comme véritables saprophytes dans l'écorce de branches mortes de diverses Amygdalées, ne diminue en rien leur importance au point de vue de la „flore normale" des plantes, car il est évident que les microbes de cette flore doivent trouver, sur les feuilles tout à

---

[1]) De nombreuses expériences, faites avec des végétaux qui étaient absolument dépourvus de pucerons, ont prouvé qu'en général il ne s'agit pas ici d'un développement dans le miellat formé par ces insectes.

fait saines, l'une ou l'autre nourriture par laquelle ils deviennent des saprophytes [1]), et qu'ils pourront se nourrir encore mieux dans les cellules mortes de leur hôte.

Pour notre but, il semble inutile de pénétrer plus avant dans les nombreuses questions qui se présentent ici, et qui sont encore loin d'être épuisées; revenons donc à la maladie de la gomme.

Pour ce qui regarde maintenant les parasites proprement dits, qui provoquent l'écoulement gommeux, nous n'avons pu découvrir, en dehors du *Coryneum* particulièrement actif, que *Monilia fructigena* sur des rameaux d'abricotier et aussi, mais avec bien moins de certitude, une *Cytospora* fort répandue sur les branches de cerisier. Il est vrai qu'avec cette dernière espèce nous n'avons pu produire d'écoulement gommeux ni chez le pêcher, ni chez le cerisier, mais nous avons eu plus de succès en infectant fortement le prunier avec ce parasite [2]).

Ce qu'il y a de caractéristique dans l'action du parasitisme en général, c'est la grande intensité des phénomènes d'empoisonnement, observés dans les blessures infectées et dans leur voisinage; ces phénomènes sont si intenses, que de jeunes rameaux, dans le cambium desquels on a introduit *Coryneum*, périssent aisément sur toute leur longueur, pendant que les tissus deviennent bruns, et alors c'est seulement de la zône de transition entre les tissus morts et vivants que découle la gomme. En infectant avec précaution, p. ex. de petites piqûres, on peut facilement conserver le rameau vivant et obtenir un écoulement de gomme par toutes les blessures. Partout où il y a du cambium, on peut provoquer en toute saison, au moyen de *Coryneum*, un écoulement abon-

[1]) Il faut évidemment que cette nourriture soit absorbée à l'état dissous. Il est probable que cette absorption n'a lieu que par un temps pluvieux, et non par un échange osmotique entre les cellules du microbe et de la plante. En faveur de cette manière de voir on peut citer le fait, que les plantes qui ne sont pas humectées par la pluie (comme *Robinia*, *Crambe*, *Hypericum* etc.) ne portent qu'un nombre relativement restreint de germes, tandis que les feuilles que la pluie mouille, telles que celles de *Sambucus*, *Ulmus*, *Fraxinus*, du pêcher, du prunier etc., représentent le cas ordinaire, où les feuilles sont pour ainsi dire couvertes de germes. Ce fait nous fait comprendre la signification biologique du revêtement cireux (*fleur* ou *pruine*) qui recouvre les feuilles des plantes non mouillables, comme moyen d'éviter le dépôt de germes de microbes en général et de parasites en particulier.

[2]) De nombreux essais pour produire, sous l'influence d'un poison ou de parasites, un écoulement de gomme chez *Elaeagnus argentea* ont été infructueux.

dant de gomme chez toutes les Amygdalées examinées; au point de vue anatomique, on observe alors les mêmes phénomènes que l'on obtient par un simple blessure ou par empoisonnement par le sublimé, mais à un degré beaucoup plus fort, et c'est encore une fois la formation, dans la région cambiale, de canaux gummifères que l'on retrouve plus tard dans le bois secondaire, qui est ce qu'il y a de plus frappant.

5. *Comparaison de l'écoulement gommeux avec l'écoulement de gomme-résine.*

L'écoulement de gomme chez les Amygdalées, comme conséquence d'une excitation par traumatisme, n'est pas du tout un phénomène isolé; au contraire, jusque dans les détails anatomiques, il est identique à des cas bien étudiés d'écoulement de gomme-résine chez les Dicotylées, où l'on a même observé avec certitude un mycélium parasitaire, que l'on n'a toutefois pas exactement interprêté. Pour l'écoulement de gomme-résine on a deux cas à considérer. Ou bien il n'y a pas de canaux résinifères dans la plante saine, et ces canaux ne prennent naissance que par suite d'une excitation traumatique (*Styrax benzoin*), tout comme chez les Amygdalées, ou bien la plante normale contient déjà de pareils canaux (*Canarium*, *Shorrea*, *Toluifera*). Mais M. SVENDSEN [1]) a clairement démontré pour ce dernier cas que les canaux normaux n'ont rien à voir dans la formation de la gomme-résine pathologique, qui découle de nouveaux canaux, formés, par suite de la lésion, dans la région cambiale, d'accord avec ce qui s'observe chez *Styrax benzoin* aussi bien que chez les Amygdalées.

Ce mode de formation des canaux gommeux n'est d'ailleurs pas seulement la règle pour la gomme et la gomme-résine, mais encore pour la résine traumatique elle-même, comme l'a démontré M. TSIRCH [2]).

Il résulte des descriptions anatomiques de ces auteurs, que le produit pathologique dérive partout de la liquéfaction du jeune bois secondaire embryonnaire, de sorte que la gommose aussi bien que l'écoulement de gomme-résine et de résine proprement dite doivent être considérés inva-

[1]) SVENDSEN, Harzfluss bei den Dikotylen (*Archiv for Mathematik og Naturvidenskab af* HELLAND, SARS, TORUP, 26, 1, 1905). Dans ce travail sont décrites les préparations faites par M. le Prof. TREUB à Buitenzorg. On y trouve aussi la bibliographie.

[2]) Ueber den Harzfluss. *Flora* Bd. 93, p. 180, 1904.

riablement comme des troubles pathologiques dans le processus de la lignification.

La comparaison est rendue encore remarquable par le fait que, dans tous les cas, le parasitisme semble jouer le même rôle, c. à d. qu'en prolongeant une excitation traumatique il active l'écoulement de résine et de gomme-résine de la même manière que la gommose.

L'exactitude de cette assertion a déjà été établie expérimentalement pour la gomme damar, de l'île d'Obi près de Célèbes, ce qui résulte d'un rapport sur cette substance, soumis au Gouvernement Hollandais par le forestier en chef M. S. P. HAM, et dont l'auteur a eu l'obligeance de me procurer une copie. M. HAM a constaté que cette gomme-résine, produite par une *Diptérocarpée* (suivant BOERLAGE une espèce de *Hopea* non encore décrite), coule beaucoup plus abondamment et régulièrement quand on infecte au préalable les blessures par des morceaux de la même gomme.

Les échantillons employés pour l'infection contenaient, sans aucun doute, le mycélium ou des spores d'un parasite, et il est évident qu'il s'ouvre ici pour la botanique pratique un vaste champ d'étude des moyens pour obtenir, d'une façon plus rationnelle et en plus grande quantité, les substances précieuses considerées ici. Dans ces recherches il s'agira en premier lieu d'obtenir en cultures pures les parasites actifs, et ensuite on devra examiner quelle est la meilleure méthode pour infecter, au moyen de ces organismes, des blessures artificielles. Avec *Coryneum* on obtient fort simplement une infection générale de plusieurs blessures, en arrosant les branches lésées, ou même les arbres entiers, d'une eau contenant les spores. L'eau et les spores pénètrent aisément par capillarité dans les piqûres et les incisions, que dans ce procédé on ne peut rendre ni trop fortes, ni trop nombreuses, parce que le résultat est certain et qu'autrement le parasitisme pourrait prendre un développement tel, qu'il entraînerait la mort de parties végétales, dans lesquelles un parasitisme plus modéré aurait donné lieu, pendant longtemps, à une excrétion abondante.

Delft, Laboratoire de Microbiologie
de l'Université Technique.

Première et deuxième Livraisons.

H. A. Lorentz. Résultats et problèmes de la théorie des électrons .... Page 1
F. A. H. Schreinemakers. Cristaux mixtes dans des systèmes ternaires .... „ 53
J. D. van der Waals. Contributions à la théorie des mélanges .... „ 115
W. Kapteyn. Sur le quotient de deux fonctions besseliennes successives .... „ 149
J. A. Vollgraff. Considérations sur le parallélisme des grandeurs électriques et magnétiques .... „ 169
M. W. Beijerinck et **A. Rant.** Sur l'excitation par traumatisme, le parasitisme et l'écoulement gommeux chez les amygdalées .... „ 184

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome XI. 3e Livraison.

3940

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1906.

JUL 11

UNE SARCINE DE FERMENTATION ANAÉROBIE OBLIGATOIRE

PAR

M. W. BEIJERINCK.

L'expérience suivante, faite à Delft en diverses saisons, en collaboration avec M. le Dr. N. Goslings, et répétée par M. Goslings à Wageningue et par M. le Prof. Moll au jardin botanique de Groningue, donne lieu à une fermentation active, produite par une sarcine, à côté de laquelle on ne reconnaît au microscope aucune autre bactérie; cette fermentation peut fournir, quand elle est bien conduite, une culture presque parfaitement pure de la sarcine. La simplicité de l'expérience a été obtenue à la suite de nombreux tâtonnements préliminaires, qui nous avaient appris petit à petit les conditions vitales du microbe examiné.

On prend du bouillon avec 3 à 10 % de glucose, ou de l'extrait de malt, acidifiés au moyen d'acide phosphorique au titre de 6 à 8 ou 10 cm^3. d'acide normal sur 100 $cm.^3$ de liquide de culture; on introduit le liquide dans un flacon que l'on remplit ou dans un ballon ouvert. L'infection est obtenue par *une grande quantité* [1]) de terreau, dont on a éliminé au préalable les portions les plus lourdes et les plus grossières, mais où il est resté néanmoins assez de matières fixes, pour se déposer dans le liquide de culture en une couche de 5 à 7 mm. d'épaisseur et même davantage. La culture s'opère dans un thermostat de 37° C. Au bout de 12 heures déjà le liquide fermente énergiquement; la fermentation, qui dure de 24 à 36 heures, est accompagnée de la formation d'une grosse écume à la surface, formée par des bulles de gaz s'élevant du fond. Tandis que le liquide lui-même reste privé de microbes, l'image microscopique du dépôt laisse voir une culture pure, magnifique et exubérante, d'une sarcine, dont les cellules élémentaires mesurent la plupart environ 3,5 μ; de

---

[1]) Quand on emploie *peu de terreau* l'épreuve est incertaine.

sorte que l'espèce appartient aux formes les plus grosses que l'on connaît, et que les paquets de sarcines multicellulaires sont même visibles à l'oeil nu. Ces paquets sont incolores pour la plupart et transparents, et présentent des faces irrégulières. Çà et là, bien que d'une façon beaucoup moins générale, on voit une forme brunâtre, transparente, formant des paquets plus régulièrement cubiques, dont les cellules mesurent 2 à 2,5 μ.

L'écume qui surnage sur le liquide en fermentation consiste en un mucus qui emprisonne les gaz pendant quelque temps. Ce mucus est produit par la face externe des cellules des sarcines, et peut donc être appelé „mucus végétal." En outre les parois sont formées de cellulose, qui se colore en bleu-violet par le chlorure de zinc iodé. Cette réaction a été découverte en 1865 chez la sarcine de l'estomac par SURINGAR [1]), qui se basa sur cette propriété pour défendre la nature végétale de cet organisme, sans doute identique à la forme en petites cellules de notre sarcine de fermentation. La forme à grandes cellules ressemble plutôt aux figures que M. LINDNER [2]) donne de sa *Sarcina maxima*, trouvée dans ce qu'il appelle „Buttersäuremaischen", c. à. d. du moût présentant une fermentation butyrique spontanée. Je ne suis pourtant pas convaincu que les deux formes appartiennent réellement à deux sarcines différentes, car c'est un fait bien connu que, chez des microbes de ce genre, on peut rencontrer chez une même espèce de grandes différences morphologiques.

Le gaz résultant de fermentations pures ou brutes est toujours un mélange d'environ 75 % d'anhydride carbonique avec 25 % d'hydrogène, où l'on ne trouve pas de méthane. Dans les cultures brutes dans le moût se forme ordinairement une quantité assez grande d'acide lactique, dont le titre, p. ex. dans un liquide nourricier d'un titre initial de 6 cm^3. pour 100, peut s'élever jusqu'à 20 cm^3. Cette formation abondante d'acide lactique doit être attribuée à la présence d'un *Lactobacillus*, identique ou presque identique au ferment lactique de l'industrie. La culture pure de notre sarcine au contraire ne produit que des traces d'acide, le titre s'élevant à 2 ou 3 cm^3. dans le moût neutralisé.

---

[1]) W. F. R. SURINGAR, De Sarcine (*Sarcina ventriculi* GOODSIR), p. 7, Leeuwarden 1865. On y trouve de très bonnes figures.

[2]) Mikroskopische Betriebscontrolle in den Gärungsgewerben 3e Aufl. p. 432, 1901.

Quand on se sert d'une quantité de terreau suffisamment grande, c. à d. quand on part d'un nombre relativement grand de germes, qui ont par là, dans la concurrence, l'avantage sur tous les autres microbes, et que le terreau empêche le libre accès de l'air, on trouve que l'expérience réussit entre des limites très larges. Dans ce cas on obtient la sarcine *tout aussi bien dans un ballon ouvert que dans un flacon fermé*, ce qui prouve que notre sarcine peut supporter certainement une petite quantité d'oxygène, conformément à la théorie générale, d'après laquelle des traces d'oxygène libre sont même indispensables pour les anaérobies obligatoires. Pourtant il va sans dire que la culture sous la pression ordinaire de l'atmosphère est impossible. La teneur en acide peut varier entre 3 et 11 cm^3. d'acide phosphorique normal pour 100 cm^3. de liquide de culture. L'acide phosphorique peut être remplacé par de l'acide lactique, et même par de l'acide chlorhydrique, pourvu que le titre de ce dernier ne dépasse pas 6 à 7 cm^3. pour 100 cm^3., mais non par de l'acide nitrique.

Au lieu de glucose on peut se servir de sucre de canne, mais l'expérience ne réussit pas avec du sucre de lait ou de la mannite. La seule source d'azote dont on puisse se servir est la peptone, telle qu'on la trouve dans un extrait de malt ou dans du bouillon; des sources d'azote plus simples, comme l'asparagine, l'urée, l'ammoniaque et le salpètre ne conviennent pas comme nourriture azotée pour la sarcine de fermentation. Les limites de la température sont larges; elle peut varier entre 28° C. et 41° C.

Bien qu'il soit donc permis de modifier l'expérience sous plusieurs rapports, le procédé décrit au commencement est le plus recommandable, parce qu'il se rapproche le plus de l'optimum des conditions vitales; mais l'usage d'un ballon ouvert au lieu d'un flacon fermé a souvent été reconnu avantageux pour les cultures brutes de la sarcine du terreau.

Une propriété particulièrement apparente, et très importante sous plusieurs rapports, est la facilité avec laquelle la fonction fermentatrice, qui se manifeste par la faculté de mettre un gaz en liberté, disparaît sous l'influence d'un produit d'excrétion, probablement l'acide engendré par les *Lactobacillus*, ce qui fait que des transports de matériaux âgés et infectés sont infructueux. Pour assurer le succès des expériences avec notre sarcine, il est donc indispensable d'inoculer les liquides de cultures nouvelles avec des matériaux où la fermentation est encore en train.

Les fermentations les plus énergiques s'obtiennent quand on laisse le

processus s'opérer dans un flacon fermé avec tube abducteur du gaz, en faisant usage du dépôt obtenu dans un ballon ouvert, tandis que le renouvellement répété du liquide de culture au-dessus du dépôt formé dans un flacon bouché conduit à un affaiblissement, ou même à l'arrêt complet de la fermentation; ce qui ne se laisse expliquer qu'en acceptant qu'une aération bien moderée augmente l'activité vitale de cet organisme anaérobie.

Quand on veut poursuivre la culture par transport de *petites quantités* des matériaux d'une fermentation brute, on doit prendre deux précautions. En premier lieu, le transport doit se faire dans un liquide privé d'air par ébullition, avec lequel on a rempli complètement, avant le refroidissement, un petit flacon, afin que pendant ce refroidissement l'air ne puisse se dissoudre. En second lieu, on doit élever le taux de l'acide à 8 ou 10 cm^3., un taux inférieur à 7 étant maintenant insuffisant; quand le degré d'acidité est trop faible, les ferments lactiques peuvent l'emporter sur la sarcine et la refouler.

La nécessité d'écarter complètement l'air prouve que la sarcine de fermentation est analogue, sans aucun doute, aux organismes anaérobies ordinaires. On ne s'y serait pas attendu, peut-être, à cause du succès de l'expérience d'accumulation brute dans un ballon ouvert. Mais on constate le même fait chez le ferment butyrique, pourtant universellement reconnu comme anaérobie obligatoire, de sorte qu'à propos de la respiration de la sarcine on doit parler, comme chez le dernier ferment, de microaérophilie.

Dans des éprouvettes profondes contenant de l'agar avec de l'extrait de malt, on obtient à 37° C. aisément des cultures pures, où l'on reconnaît la sarcine à la grosseur frappante et au développement particulièrement rapide de ses colonies. Quoique la sarcine ne se développe pas du tout sur des plaques d'agar exposées à l'air libre, il est évident que ses paquets sont visibles sur ces plaques, même à un faible grossissement, et qu'on peut les en enlever à l'état pur. Quand on se sert de trop peu d'acide pour l'accumulation brute, il se développe sur les plaques d'agar à moût à l'air libre des colonies de ferments lactiques, appartenant au genre physiologique *Lactobacillus*, et qui se développent tout aussi bien en présence de l'air qu'à l'abri de ce dernier, mais dont les conditions vitales sont pour le reste à peu près identiques à celles de la sarcine. Dans ce cas l'expérience nous apprend donc en même temps, qu'il existe dans tout terreau de véritables ferments lactiques, un fait dont la preuve était encore à fournir.

Quand on emploie beaucoup d'acide, p. ex. 10 cm^3. ou plus d'acide normal pour 100 cm^3. du liquide de culture, les fonctions vitales de la sarcine, telles que la rapidité de sa croissance et son pouvoir d'absorber de l'oxygène, sont diminuées, et il se développe alors certaines levures alcooliques, propres au terreau; mais leur développement peut être arrêté, et on peut les écarter, en même temps que les autres impuretés, comme les moisissures, les *Mucor* et les *Oidium*, en empêchant l'accès de l'air, c. à. d. en opérant les cultures en flacon bouché. Mais dans ces conditions il est nécessaire de rendre la nutrition aussi avantageuse que possible pour la sarcine, et de ne pas laisser la température s'abaisser au-dessous de 37° C.

L'absence du *Granulobacter saccharobutyricum*, cause de la fermentation butyrique, qui se produit pourtant si facilement, à l'abri de l'air, dans du bouillon au glucose et dans de l'extrait de malt, doit être attribuée au degré d'acidité d'environ 8 cm^3. et davantage, qui entrave son développement.

Bien que la présence de l'acide soit donc moins désavantageuse pour la croissance de la sarcine que pour celle des bacilles lactiques et du ferment butyrique, on peut néanmoins prouver aisément que 7 cm^3. d'acide pour 100 sont moins avantageux que 3 à 5 cm^3. pour le développement de la sarcine même; la forte teneur en acide ne sert donc qu'à rendre possible la concurrence avec les ferments dont il vient d'être question. Si l'on dispose de véritables cultures pures, obtenues en transportant assez tôt les microbes dans de l'extrait de malt avec plus de 8 cm^3. d'acide phosphorique, on peut constater qu'après un nouveau transport dans un liquide nourricier absolument exempt d'acide la croissance et la fermentation sont encore énergiques, bien que l'intensité en soit moindre que pour *le titre optimal d'acide de* 2 *à* 3 *cm^3.*, c. à d. pour l'acidité produite par la sarcine elle-même. On voit par toutes ces considérations combien sont larges les limites des conditions vitales de la sarcine, dès que la concurrence avec tous les autres microbes est exclue.

Notre sarcine peut être desséchée sans perdre sa vitalité, ce qui explique sa présence dans tout terreau, où le vent peut apporter des germes développés ailleurs.

La découverte de cette fermentation certainement inattendue est résultée de l'examen de la question générale des organismes du sol, capables de se développer dans un liquide nourricier contenant du sucre,

en présence d'acide et moyennant une aération imparfaite. A une température de 30° environ et plus basse encore, la levure alcoolique, *Mucor racemosus* et *Oidium terricola* sont les plus forts, mais on observe déjà quelques sarcines. Vers 40° C. la plupart des levures alcooliques du terreau, ainsi que *Mucor* et *Oidium*, ne peuvent plus concourir avec la sarcine, ni avec les lactobacilles, qui remportent donc la victoire. Ce fait établi, pour arriver à la culture exclusive de la sarcine, il ne restait plus qu'à constater l'anaérobiose obligatoire de cet organisme, ainsi que sa faculté de résistance plus grande que celle des bacilles lactiques et des ferments butyriques vis à vis des acides inorganiques.

J'ai déjà fait remarquer le parfait accord qui existe entre la forme en petites cellules de la sarcine de fermentation et la description que SURINGAR a donnée de la sarcine de l'estomac, et je présume que, partout où il s'agit de la sarcine de l'estomac non cultivable, dont parle p. ex. DE BARY [1]), on doit réellement songer à la sarcine de la fermentation. C'est ce que semblent prouver nombre de remarques faites dans la bibliographie ancienne, citée par SURINGAR. Mais notre expérience d'accumulation, qui prouve que les conditions vitales de la sarcine de fermentation sont précisément de telle nature, que la vie de cet organisme ne serait pas impossible dans notre estomac, constitue une preuve bien plus convaincante.

Il sera aisé de trancher cette question en répétant mon expérience, non avec du terreau comme matière d'infection, mais en prenant le contenu stomacal dans un pareil cas de sarcine gastrique. Il est possible que le „non cultivable" de DE BARY ait la même signification que „anaérobie", car on sait combien il est difficile de cultiver des organismes anaérobies, aussi longtemps que l'on ne connaît pas exactement leurs conditions vitales.

Il importe de faire observer que des expériences d'accumulation et d'inoculation avec le contenu stomacal ne pourront donner un résultat décisif, que quand on disposera de matières encore en voie de fermentation; des matières conservées, ne développant plus de gaz, ne seront d'aucun usage [2]).

[1]) Vorlesungen über Bacterien, 1e Aufl. p. 96, 1887.

[2]) Depuis que ces lignes ont été écrites, j'ai eu l'occasion de faire quelques expériences avec du contenu stomacal contenant la *Sarcina ventriculi*, mis à ma disposition par M. le Prof. VAN LEERSUM de Leyden. Quoique les sarcines semblassent être encore vivantes, toutes les tentatives de culture ont échoué.

Je ne doute pas d'ailleurs de l'exactitude des observations de MM. Falkenheim (*Archiv f. experiment. Pathologie und Pharmacologie*, 10, 339, 1885) et Migula (System der Bacterien, II, 259, 1900), qui ont vu la sarcine de l'estomac donner des colonies de micrococques aérobies. Il est vrai que je ne suis pas parvenu à confirmer cette observation à propos de la sarcine de fermentation, mais chez d'autres espèces de sarcines j'ai constaté avce certitude la transformation en micrococques. D'autre part, avec des microbes anaérobies, n'appartenant pourtant pas au genre sarcine, j'ai pu obtenir par sélection des colonies, facultativement anaérobies, qui, pour la reste, étaient identiques sous tous les rapports aux organismes anaérobies obligatoires qui avaient servi de semence. Une pareille transformation chez certains individus de la sarcine de fermentation ne semble donc pas impossible.

Les anciens observateurs cités par Suringar (l. c.), comme Schlossberger (1847), Simon (1849) et Cramer (1858) avaient déjà essayé, mais en vain, de cultiver la sarcine gastrique par une espèce d'épreuve accumulatoire, dans laquelle ils ont fait usage, comme liquide de culture, de „suc gastrique artificiel" additionné de diverses substances. Ce qui caractérise bien les idées biologiques de cette époque, c'est le fait qu'ils se servaient pour leurs infections, non du contenu stomacal même, mais de levure de bière, croyant que la sarcine provenait de cellules de levure, qui présentent quelque ressemblance avec elle et que l'on trouve toujours dans l'estomac à côté de la sarcine.

Delft, Laboratoire de Microbiologie
de l'Université Technique.

NOTES SUR LA RÉFLEXION MÉTALLIQUE,

PAR

R. SISSINGH.

I.

Sur la théorie de la réflexion de la lumière par des corps imparfaitement transparents.

1. Les lois de la réflexion métallique ont été déduites pour la première fois par Cauchy [1]), plus tard par MM. Ketteler [2]) et Voigt [3]), et enfin M. Lorentz les a tirées de la théorie électromagnétique de la lumière. En suivant des voies tout à fait différentes, ces divers auteurs sont arrivés absolument aux mêmes résultats. Le rapport qui existe entre les théories mécaniques a été rendu clair par M. Drude [5]). En 1892 M. Lorentz [6]) a déduit de deux principes fondamentaux, bien simples, les lois de la réfraction par des prismes métalliques, déjà don-

---

[1]) Cauchy, *Compt. Rend.* 2, 427, 1836; 8, 553, 658, 1839; 9, 726, 1839; 26, 86, 1848; *Journ. de Liouv.*, (1), 7, 338, 1839. Cauchy ne donne que des considérations générales sur la voie qu'il a suivie. La déduction des résultats a été donneé e. a. par Beer, *Pogg. Ann.*, 92, 402, 1854; Ettingshausen, *Sitzungs-Ber. Akad. Wien*, 4, 369, 1855; Eisenlohr, *Pogg. Ann.*, 104, 368, 1858; Lundquist, *Pogg. Ann.*, 152, 398, 1874.

[2]) *Pogg. Ann.*, 160, 466, 1877; *Wied. Ann.*, 1, 225, 1877; 3, 95, 1878; 22, 204, 1884. Pour diverses raisons, entre autres à la suite de remarques faites par M. Voigt, M. Ketteler a modifié ses développements et leur a donné une forme définitive dans sa „Theoretische Optik," 1885.

[3]) *Wied. Ann.*, 23, 104, 554, 1884; 31, 233, 1887; 43, 410, 1891.

[4]) Over de theorie der terugkaatsing en breking van het licht, 1875; Schlömilch's *Zeitschr. f. Math. u. Physik*, 23, 196, 1878.

[5]) *Göttinger Nachrichten*, 1892, 366, 393.

[6]) *Wied. Ann.*, 46, 244, 1892.

nées par MM. Voigt [1]) et Drude [2]). Il n'a introduit, à cet effet, aucune hypothèse particulière au sujet de la nature des vibrations lumineuses. Cette étude de M. Lorentz nous permet de développer d'une manière bien simple la théorie de la réflexion métallique.

2. Le mouvement lumineux le plus simple qui puisse se produire dans un métal est représenté par

$$A\, e^{-px} \sin(ct - qx - s). \qquad (1)$$

Dans cette expression, x est la distance à la surface limite du métal. Ce mouvement se produit quand la lumière tombe normalement sur le métal. Il se présente alors cette particularité, que les surfaces de même phase, déterminées par le facteur goniométrique de (1), se confondent avec les surfaces de même amplitude, déterminées par le facteur exponentiel. En supposant le métal isotrope et admettant que l'écart de la position d'équilibre, dans le mouvement lumineux, est une grandeur vectorielle, déterminée par des équations différentielles linéaires et homogènes, M. Lorentz a déduit les autres mouvements lumineux possibles dans le métal. Supposons que la surface limite du métal soit le plan YZ et que les surfaces d'onde planes soient perpendiculaires au plan XZ. Il peut exister alors un mouvement lumineux représenté par

$$A\, e^{-P l_1} \sin(c\, t - Q\, l_2 - s), \qquad (2)$$

quand il est satisfait aux relations

$$P^2 - Q^2 = p^3 - q^2, \qquad (3)$$

$$PQ \cos(\alpha_1 - \alpha_2) = p\, q. \qquad (4)$$

Les surfaces d'égale amplitude et d'égale phase sont données par $l_1 =$ Cte et $l_2 =$ Cte. l_1 est la distance au plan où l'amplitude est A, tandis que l_2 est la distance au plan où la phase a la valeur s. α_1 et α_2 sont les angles que les normales aux plans d'égale amplitude et d'égale phase font avec l'axe des x.

3. De (3) et (4) on peut déduire immédiatement les équations fon-

[1]) *Wied. Ann.*, 24, 144, 1885.
[2]) *Wied. Ann.*, 42, 666, 1891.

damentales de la propagation de la lumière dans les métaux. Dans le cas où le mouvement résulte de la pénétration de lumière du milieu environnant dans le métal, les surfaces d'égale amplitude sont parallèles au plan limite. Le facteur exponentiel de (2) prend alors la forme e^{-Px} et $\alpha_1 = 0$. Dans ce cas on peut nommer α_2 l'angle de réfraction, tout comme dans les milieux transparents. Si nous représentons cet angle par α, l'équation (4) devient

$$PQ \cos \alpha = pq. \tag{5}$$

Posons maintenant $P = 2\pi k : \lambda$, λ étant la longueur d'onde dans l'air et k le coefficient d'absorption. Dans (2) $Q = 2\pi : \lambda_1$, si λ_1 représente la longueur d'onde dans le métal. Soit $\lambda : \lambda_1 = n$; on peut alors dire que n est l'indice de réfraction du métal, conformément à ce que l'on a dans les milieux transparents. Ainsi $Q = 2\pi n : \lambda$. Soient k_0 et n_0 les valeurs que prennent l et n quand la lumière se propage dans le métal perpendiculairement au plan limite. Alors on a dans (1) $p = 2\pi k_0 : \lambda$, $q = 2\pi n_0 \lambda$.

Introduisant ces valeurs dans (3) et (5) on obtient:

$$k^2 - n^2 = k_0^2 - n_0^2. \tag{6}$$

$$kn \cos \alpha = k_0 n_0. \tag{7}$$

Afin qu'au plan limite il y ait continuité des mouvements lumineux dans le métal et dans l'air, il faut que l'on ait $\sin i : \sin \alpha = \lambda : \lambda_1 = n$ ou $\sin i = n \sin \alpha$, i étant l'angle d'incidence. Il résulte de (6) et (7) que l'indice de réfraction aussi bien que le coefficient d'absorption dépendent de la direction de propagation, c. à. d. de la direction de la normale aux surfaces d'égale phase.

Si l'on met (7) sous la forme

$$k^2 n^2 \cos^2 \alpha = k^2 (n^2 - \sin^2 i) = k_0^2 n_0^2, \tag{8}$$

il résulte de (6) et (8):

$$2n^2 = -k_0^2 + n_0^2 + \sin^2 i + \sqrt{\{k_0^2 - n_0^2 + \sin^2 i)^2 + 4n_0^2 k_0^2\}} \tag{9}$$

$$2k^2 = k_0^2 - n_0^2 + \sin^2 i + \sqrt{\{k_0^2 - n_0^2 + \sin^2 i)^2 + 4n_0^2 k_0^2\}} \tag{10}$$

Ces équations expriment la façon dont k et n dépendent de l'angle,

que la direction de propagation de la lumière qui tombe sur le métal fait avec la normale au plan limite [1]).

Pour un miroir d'argent opaque, déposé par le procédé MARTIN sur une plaque de verre, à laquelle il adhérait fortement, j'ai trouvé pour l'angle d'incidence principal I et pour l'azimuth principal H les valeurs $I = 72° 34'.8$, $H = 42°21'.7$ [2]). Il s'ensuit:

$i = 0°$	20°	40°	60°	80°	90°
$n = 0{,}295$	0,450	0,800	0,928	1,02	1,04
$k = 2{,}88$	2,90	2,95	3,01	3,04	3,05

J'ai trouvé de même, pour un miroir d'acier [3]) $I = 77°\ 23'.5$, $H = 26°\ 34'$, de sorte que

$i = 0°$	$i = I$	$i = 90°$
$n = 2{,}684$	2,794	2,799
$k = 3{,}404$	3,491	3,496

Ainsi qu'il résulte de (9) et (10), k et n augmentent avec l'angle d'incidence i. Il résulte de (8) que l'on a toujours $n^2 > sin^2\, i$. Des milieux qui absorbent la lumière ne peuvent donc jamais la réfléchir totalement.

4. Dans un sens perpendiculaire aux plans d'égale amplitude, l'amplitude diminue dans le rapport de $1 : e^{-1}$ sur une étendue égale à

[1]) Les équations (6) et (7) ont été déduites pour la première fois par M. KETTELER (voir e. a. *Pogg. Ann.*, 160, 408, 1877), et on les rencontre évidemment aussi dans la théorie de VOIGT. Dans cette dernière, la grandeur qui correspond à P est mise sous la forme $2\pi\, k : \lambda_1$, de sorte que le coefficient d'absorption k que nous introduisons ici est remplacé par nk chez M. VOIGT. La remarque de M. DRUDE (*Wied. Ann.*, 35, 515, 1888), que ces équations se trouvent déjà chez CAUCHY, est inexacte. Elles ne résultent pas d'emblée de cette théorie. Ce qui le prouve bien, c'est que BEER (*Pogg. Ann.*, 92, 412, 1854) a donné à leur place d'autres relations, qui étaient inexactes. Des déductions des équations fondamentales ont été données par WERNICKE (*Pogg. Ann.* 159, 226, 1876) et KETTELER (*Pogg, Ann.* 160, 468, 1877). Voir aussi KETTELER, *Wied. Ann.*, 49, 512, 1893 et Theoretische Optik, p. 198, § 85, Zur Geschichte der Hauptgleichungen.

[2]) SISSINGH, ces *Archives*, 20, 207, 1886.

[3]) SISSINGH, *Verh. Akad. v. Wetensch., Amsterdam*, deel 28; *Wied Ann.*, 42, 132, 1891.

$\lambda : 2\,\pi\,k$. Dans les plans d'égale phase, les points dont les amplitudes sont dans le même rapport sont à une distance $\lambda : 2\,\pi\,k\,sin\,(\alpha_1 - \alpha_2)$.

D'après les équations (6) et (7) n dépend de k. La vitesse de propagation est donc liée à la manière dont l'amplitude varie dans un plan d'égale phase. Si $\alpha = 0$, les équations (6) et (7) donnent $k = k_0$, $n = n_0$. Il s'ensuit qu' il ne peut y avoir coïncidence des plans d'égale phase et d'égale amplitude que dans le cas où la propagation s'effectue perpendiculairement au plan limite. S'il en était ainsi pour toute direction, k serait nul en vertu de (8) et la substance serait absolument transparente.

Si les plans d'égale phase et d'égale amplitude sont perpendiculaires entr'eux, $\alpha = 90°$. Pour une lumière venant de l'extérieur les plans d'égale amplitude sont parallèles au plan limite, de sorte que pour $\alpha = 90°$ les plans d'égale phase y sont perpendiculaires. Alors la propagation a lieu parallèlement au plan limite. Cela est d'accord avec ce qui résulte de (7) et (8). Pour $\alpha = 90°$ on a, en vertu de (9), $k_0\,n_0 = 0$, donc, suivant (8), ou bien $k = 0$, ou bien $n = sin\,i$. Le premier cas nous reporte dans les milieux complètement transparents. Pour $n = sin\,i$ il y a réflexion totale. Mais, dans les milieux absorbants, cela n'est possible que si $k_0\,n_0 = 0$ ou bien, comme $n_0 > 0$, quand $k_0 = 0$. Le milieu aurait donc un coefficient d'absorption nul dans une direction perpendiculaire au plan limite. Comme tel n'est pas le cas pour les métaux, la réflexion totale n'existe pas pour ces corps, ainsi que je l'ai déjà dit plus haut.

On voit que, dans le cas d'une réflexion totale sur des milieux absolument transparents, les surfaces d'égale phase et d'égale amplitude sont perpendiculaires entr'elles dans le second milieu, quand la direction de propagation y est parallèle au plan limite. M. Voigt a fait voir qu'il en est également ainsi dans le cas d'un mouvement lumineux émergeant d'un prisme formé d'une substance absorbante, quand il y tombe des ondes planes et que les dimensions du prisme sont grandes par rapport à la longueur d'onde. [1])

De (6) et (7) on peut déduire $(k_0^2 - n_0^2)\,cos\,\alpha = n_0\,k_0\left(\frac{k}{n} - \frac{n}{k}\right)$.

Il s'ensuit que α s'écarte de plus en plus de $\frac{\pi}{2}$ à mesure que le ra

[1]) *Wied. Ann.*, 24, 153, 1885.

port $\frac{k}{n}$ augmente; on retrouve ainsi un résultat de M. VOIGT. [1])

5. EISENLOHR [2]) a démontré qu'en introduisant un indice de réfraction complexe on retrouve bien simplement les résultats obtenus par CAUCHY pour la réflexion métallique.

On reconnaît de la manière suivante qu'à l'indice de réfraction des corps transparents correspond, dans les métaux, une grandeur complexe. Quand on tient compte des conditions (3) et (4), l'expression (2) représente un mouvement lumineux possible. l_1 et l_2 sont les distances du point où s'effectue le mouvement (2) au plan d'égale amplitude où l'amplitude est A et au plan d'égale phase où la phase est s. Au lieu de (2) on peut encore écrire

$$Ae^{-p_1x-p_2z} \sin(ct-q_1x-q_2z-s), \tag{11}$$

puisque les plans d'égale phase et d'égale amplitude sont perpendiculaires au plan XZ. Les normales abaissées du point x, z sur les deux plans en question ont respectivement pour longueur $(p_1x+p_2z):\sqrt{p_1^2+p_2^2}$ et $(q_1x+q_2z):\sqrt{q_1^2+q_2^2}$, de sorte que $P=\sqrt{p_1^2+p_2^2}$, $Q=\sqrt{q_1^2+q_2^2}$.

Un autre mouvement lumineux possible est

$$Ae^{-p_1x-p_2z} \cos(ct-q_1x-q_2z-s).$$

Aux équations différentielles, qui sont supposées homogènes et linéaires, on satisfait donc aussi en posant

$$Ae^{-p_1x-p_2z}\{\cos(ct-q_1x-q_2z-s)\pm\iota\sin(ct-q_1x-q_2z-s)\}$$

ou

$$Ae^{\pm\iota\{ct-x(q_1\mp\iota p_1)-z(q_2\mp\iota p_2)-s\}} \tag{12}$$

Pour un milieu absolument transparent $p_1=p_2=0$. Alors la vitesse de propagation est $v=c:\sqrt{q_1^2+q_2^2}$, ou bien, comme $c=\frac{2\pi}{T}$, $v=2\pi:T\sqrt{q_1^2+q_2^2}$. Si V est la vitesse de la lumière dans l'air, et n l'indice de refraction du milieu absolument transparent, on a

---

[1]) *Wied. Ann.*. 24, 150, 1885.
[2]) *Pogg. Ann.*, 104, 368, 1858.

$$n^2 = V^2 T^2 (q_1{}^2 + q^2{}_2) : 4\pi^2.$$

Il résulte de (12) que dans un métal q_1 est remplacé par $q_1 \mp \iota p_1$ et q_2 par $q_2 \mp \iota p_2$. Si n_m est donc la grandeur qui, dans un métal, correspond à l'indice de réfraction de la substance absolument transparente, on a

$$n_m{}^2 = \frac{V^2 T^2}{4\pi^2} \{ -p_1{}^2 + q_1{}^2 - p_2{}^2 + q_2{}^2 \mp 2\iota (p_1 q_1 + p_2 q_2) \}.$$

Les cosinus des angles que les normales aux surfaces d'égale amplitude et d'égale phase forment avec les axes X et Z sont successivement

$$p_1 : \sqrt{p_1{}^2 + p_2{}^2},\ p_2 : \sqrt{p_1{}^2 + p_2{}^2} \text{ et } q_1 : \sqrt{q_1{}^2 + q_2{}^2},\ q_2 : \sqrt{q_1{}^2 + q_2{}^2}.$$

Tenant compte des valeurs que nous venons de trouver pour P et Q, et introduisant l'angle α, compris entre les plans d'égale phase et d'égale amplitude, nous trouvons $p_1 q_1 + p_2 q_2 = P\, Q \cos \alpha$. Donc

$$n^2{}_m = \frac{V^2 T^2}{4\pi^2} (-P^2 + Q^2 \mp 2\iota P Q \cos \alpha),$$

ou bien, eu égard à (3) et (5),

$$n^2{}_m = \frac{V^2 T^2}{4\pi^2} (-p^2 + q^2 \mp 2\iota p q).$$

Ce qu'on appelle l'indice de réfraction complexe du métal est donc déterminé par $n_m = (q \mp \iota p) \frac{VT}{2\pi}$. Soit λ_0 la longueur d'onde dans le métal pour une lumière incidente perpendiculaire; alors, en vertu de (1), $q = \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{2\pi n_0}{\lambda}$ et $p = \frac{2\pi k_0}{\lambda}$, donc $n_m = n_0 \mp \iota k_0$.

6. Il résulte de ce qui précède que, suivant l'exemple de EISENLOHR [1]), on peut transformer les expressions, qui déterminent les amplitudes dans la réflexion par des corps transparents, en celles pour la réflexion métallique, en remplaçant n par $n_0 \mp \iota k_0$. Supposons que le faisceau incident ait l'intensité 1 et soit polarisé dans le plan d'incidence. Le mouvement lumineux réfléchi peut être représenté par la

[1]) Voir aussi LORENTZ, Theorie der terugkaatsing en breking, p. 163, SCHLÖMLICH'S *Zeitschrift*, 23, 206, 1878.

partie réelle de $\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)} e^{\pm\iota(ct+\chi)}$. Dans cette expression $\sin r = \frac{\sin i}{n}$

Si nous posons $n = n_0 \mp \iota k_0$, $\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}$ devient $Ae^{\mp\iota B}$. Le mouvement lumineux réfléchi par le métal est la partie réelle de $Ae^{\pm\iota(ct+\chi-B)}$, où A est l'amplitude et B la différence de phase avec le rayon incident. On arrive de cette manière aux expressions connues pour la réflexion métallique. Qu'il me soit permis de les réunir ici en un tableau, et de les faire suivre par celles qui permettent de déduire les constantes optiques d'un métal des grandeurs mesurées, ainsi que par deux formules d'approximation pour le calcul de l'angle d'incidence principal I et de l'azimuth principal H, au moyen de n_0 et k_0.

Lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence.

Réflexion par des

	corps transparents	métaux
	Intensité	
Lumière incidente	Lumière réfléchie	
1	$\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}$	$R^2{}_p = \frac{(\cos i - \sqrt{n^2-\sin^2 i})^2 + k^2}{(\cos i + \sqrt{n^2-\sin^2 i})^2 + k^2}$
	Différence de phase avec le faisceau incident	
	180°	$tg\,\Phi_p = -\frac{2k\cos i}{1-n^2-k^2}$

Lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

	Intensité	
1	$\frac{tg^2(i-r)}{tg^2(i+r)}$	$R^2{}_n = \frac{n^2\cos^2(i-\alpha) + k^2\cos^2 i}{n^2\cos^2(i+\alpha) + k^2\cos^2 i} R^2{}_p$
	Différence de phase avec le faisceau incident	
	0° pour $0 < i < I$ 180° „ $I < i < 90°$	$tg\,\Phi_n = C$

$$C = \frac{2k(k^2+n^2\cos^2\alpha - \sin^2 i)\cos i}{(k^2-n^2\cos^2\alpha-\sin^2 i)\cos^2 i - n^2\cos^2\alpha\cos 2i - k^2}$$

On déduit encore de là

$$tg(\Phi_n - \Phi_p) = \frac{2k\sin i\, tg\, i}{n^2\cos^2\alpha - tg^2 i\sin^2 i + k^2},$$

n et k se rapportant au mouvement lumineux dans le métal, qui résulte d'ondes planes tombant sous l'incidence i. L'angle de réfraction α est déterminé par $sin\ \alpha = \frac{sin\ i}{n}$.

7. Les expressions ainsi obtenues sont conformes à celles de CAUCHY. D'abord, les relations du § 6 peuvent être mises sous la même forme; on n'a qu'à poser, comme BEER [1]),

$$n\ cos\ \alpha = \sqrt{n^2 - sin^2\ i} = U\ cos\ u, \quad k = U\ sin\ u. \tag{13}$$

Par là

$$R^2{}_p = \frac{cos^2\ i + U^2 - 2\,U\ cos\ i\ cos\ u}{cos^2\ i + U^2 + 2\,U\ cos\ i\ cos\ u}.$$

Si l'on pose

$$tg\,f = \frac{cos^2\ i + U^2}{2\,U\,cos\,i\,cos\,u},$$

on a

$$R^2{}_p = tg\left(f - \frac{\pi}{4}\right).$$

De cette valeur de f il résulte encore

$$cotg\,f = cos\,u\,sin\left(2\ arc\,tg\,\frac{cos\ i}{U}\right). \tag{14}$$

Puis il vient

$$tg\ \Phi_p = sin\ u\ tg\ \left(2\ arc\,tg\,\frac{cos\ i}{U}\right).$$

Mettons $R_n : R_p = tg\ h$; alors

$$tg^2\ h = \frac{n^2\ cos^2\ (i - \alpha) + k_2\ cos^2\ i}{n^2\ cos^2\ (i + \alpha) + k^2\ cos^2\ i}.$$

L'expression correspondante de CAUCHY donne la valeur de $cos\ 2h$. De la valeur de $tg^2\ h$ il résulte, en vertu de

$$cos\ 2h = (1 - tg\ 2h) : (1 + tg\ 2h)\,, \quad cos\ 2h = \frac{2n\,cos\,\alpha\,sin^2\,i\,cos\,i}{(n^2 cos^2\alpha + k^2) cos^2 i + sin^4 i}.$$

[1]) BEER, *Pogg. Ann.*, 92, 413, 1854.

D'après (13) cela se transforme en

$$cos\,2h = cos\,u\,sin\left(2\,arc\,tg\frac{sin\,i\,tg\,i}{U}\right). \qquad (15)$$

De même

$$tg(\Phi_n - \Phi_p) = sin\,u\,\frac{2\,U\,sin\,i\,tg\,i}{U^2 - sin^2 i\,tg^2 i} = sin\,u\,tg\left(2\,arc\,tg\frac{sin\,i\,tg\,i}{U}\right). (16)$$

Les expressions (14), (15), (16) ont la même forme que les formules correspondantes de CAUCHY, seulement U est remplacé par $\sigma\rho$, conformément à la notation de M. LORENTZ, et u par l'angle $\tau + \omega$. [1])

De même qu'on peut déduire de i, U et u les grandeurs R_p, R_n, Φ_p et Φ_n qui déterminent le faisceau réfléchi, on peut se servir de i et de deux de ces quatre grandeurs pour calculer U et u. U et u dépendent donc de l'angle d'incidence et des propriétés optiques du métal, absolument de la même façon que les grandeurs correspondantes $\sigma\rho$ et $\tau + \omega$ de CAUCHY. On voit en même temps que deux grandeurs constantes sont suffisantes pour déterminer la façon dont les métaux se conduisent au point de vue optique. Ce sont ici les grandeurs n_0 et k_0, qui ont une signification physique déterminée; chez CAUCHY ce sont les grandeurs σ et τ, dont la signification n'est pas aussi évidente. Mais, quel que soit le système de deux grandeurs déterminatrices que l'on choisisse, les amplitudes et les phases des deux composantes du faisceau réfléchi, polariseés l'une dans le plan d'incidence, l'autre perpendiculairement à ce plan, auront la même valeur. Les deux systèmes de formules sont donc identiques.

CAUCHY [2]) représente par $\sigma e^{i\tau}$ l'indice de réfraction imaginaire. Comme cette grandeur est représentée ici par $n_0 + \iota k_0$ on a $\sigma\,cos\,\tau = n_0$, $\sigma\,sin\,\tau = k_0$. Les grandeurs auxiliaires ρ et ω ont été introduites par CAUCHY pour déterminer ce qu'on appelle l'angle de réfraction imaginaire r, déterminé par $sin\,r = sin\,i : (n_0 + \iota k_0)$ [1]). Afin d'exprimer ρ et ω au moyen des grandeurs employées ci-dessus, on doit remarquer que

[1]) LORENTZ. Theorie der terugkaatsing en breking, p. 166. Suivant la notation de EISENLOHR (loc. cit. pp. 369, 370) $U = c\vartheta$, $u = \varepsilon + u$. Comme R_p et R_n: R_p, ϕ_p et $\phi_n - \phi_p$ ont la même forme que chez CAUCHY, il en est de même pour R_n et ϕ_n.

[2]) LORENTZ, Theorie der terugkaatsing en breking, p. 164, SCHLÖMLICH's *Zeitschr.*, 23, p. 206. EISENLOHR, loc. cit. p. 369.

$$cos^2 r\, sin^2 i : sin^2 r = cos^2 r\,(n_0 + \iota k_0)^2 = (n_0 + \iota k_0)^2 - sin^2 i,$$

ou bien, en vertu de (6) et (7) et de la relation $sin\, i = n\, sin\, \alpha$,

$$cotg\, r\, sin\, i = n\, cos\, \alpha + \iota k.$$

Comme chez Cauchy

$cos\, r = \rho e^{\iota\omega}$ [1]) et $n_0 + \iota k_0 = \sigma e^{\iota\tau}$, $n\, cos\, \alpha + \iota k = \rho\tau e^{(\iota\tau+\omega)}$

ou bien

$$n\, cos\, \alpha = U\, cos\, u = \rho\, \sigma\, cos\, (\tau + \omega), \quad (17)$$

$$k = U\, sin\, u = \rho\, \sigma\, sin\, (\tau + \omega). \quad (18)$$

Les équations (17) et (18) permettent de transformer les unes dans les autres les grandeurs auxiliaires des deux systèmes, savoir celles de Cauchy et celles que nous avons introduites. [2])

8. Suivant le § 7, on a

$$cos 2h = cos u \frac{2\,U\, sin\, i\, tg\, i}{U^2 + sin^2 i\, tg^2 i}, \; tg(\Phi_n - \Phi_p) = sin\, u \frac{2\,U\, sin\, i\, tg\, i}{U^2 - sin^2 i\, tg^2 i}.$$

Ces deux équations peuvent servir à déterminer U et u, et permettent donc de déterminer les constantes optiques n_0 et k_0 à l'aide des équations (13), (6) et (7).

Il résulte des valeurs de $cos\, 2h$ et $tg\, (\Phi_n - \Phi_p)$ que

$$sin\, 2h\, cos\, (\Phi_n - \Phi_p) = \frac{U^2 - sin^2 i\, tg^2 i}{U^2 + sin^2 i\, tg^2 i}$$

ou bien

$$1 - sin\, 2h\, cos\, (\Phi_n - \Phi_p) = \frac{2\, sin^2 i\, tg^2 i}{U^2 + sin^2 i\, tg^2 i}. \quad (19)$$

La formule (19) et la valeur de $cos\, 2h$ donnent

$$U\, cos\, u = \frac{sin\, i\, tg\, i\, cos\, 2h}{1 - cos(\Phi_n - \Phi_p)\, sin\, 2h}. \quad (20)$$ [3])

---

[1]) Voir la note 2 de la page précédente.

[2]) Voir aussi Ketteler, *Wied. Ann.* 1, 242, 1877; 22, 212, 1884. Des formules pour calculer ρ et ω ont été données par Lorentz, Theorie der terugkaatsing en breking, pp. 164, 165, et Eisenlohr, *Pogg. Ann.*, 104, 370, 1858.

[3]) Cette équation a déjà été donnée par M. Ketteler, *Wied. Ann.*, 1, 241, 1877.

D'autre part

$$sin\, 2h\, sin\,(\phi_n - \phi_p) = \frac{2\,U\,sin\,u\,sin\,i\,tg\,i}{\sqrt{(U^2 + sin^2 i\, tg^2 i)}}.$$

On tire de là, en faisant usage de la valeur de $tg\,(\phi_n - \phi_p)$,

$$U\,sin\,u = \frac{sin\,i\,tgi\,sin\,(\phi_n - \phi_p)\,sin\,2h}{1 - cos\,(\phi_n - \phi_p)\,sin\,2h}. \qquad (21)\ [1]$$

On peut donc se servir de l'azimuth rétabli h et de la différence de phase $\phi_n - \phi_p$ relative à un angle quelconque, pour calculer $U\,cos\,u$ et $U\,sin\,u$, ou $n\,cos\,\alpha$ et k, relatifs à cet angle. Comme $n\,cos\,\alpha = \sqrt{n^2 - sin^2 i}$, on obtient alors n_0 et k_0 au moyen de (6) et (7). Ces deux grandeurs permettent ensuite de calculer $\phi_n - \phi_p$ et h pour n'importe quel angle.

9. On introduit généralement l'angle d'incidence principal I, pour lequel $\phi_n - \phi_p = \frac{\pi}{2}$. L'azimuth rétabli relatif à cet angle est appelé l'azimuth principal H. De (20) et (21), aussi bien que de (15) et (16) on peut déduire

$$U_I = sin\,I\,tg\,I \quad , \quad cos\,u_I = cos\,2\,H, \qquad (22)$$

où toutes les grandeurs affectées de l'indice I se rapportent à l'incidence principale.

D'après (13) on a:

$$k_I = U_I\,sin\,u_I = sin\,I\,tg\,I\,sin\,2\,H, \qquad (23)$$

$$(n^2\,cos^2\,\alpha)_I = n_I^2 - sin^2\,I = sin^2\,I\,tg^2\,I\,cos^2\,2\,H$$

$$n_I^2 = tg^2\,I\,(1 - sin^2\,I\,sin^2\,2\,H). \qquad (24)$$

L'équation (24) peut encore s'écrire:

$$n_I^2 + k_I^2 = tg^2\,I. \qquad (25)$$ [2]

Les constantes optiques n_0 et k_0 peuvent être tirées de:

$$n_0^2 - k_0^2 = n_I^2 - k_I^2 = tg^2\,I\,(1 - 2\,sin^2\,I\,sin^2\,2\,H)$$
$$n_0\,k_0 = (n\,cos\,\alpha)_I\,k_I = \tfrac{1}{2}\,sin^2\,I\,tg^2\,I\,sin\,4\,H. \qquad (26)$$

[1] Voir la note 3 de la page précédente.

[2] M. KETTELER considère cette équation comme l'équivalent de la loi de BREWSTER, *Wied. Ann.*, 1, 242, 1877.

10. En éliminant n_I et k_I entre les équations (26) et (25), on obtient une équation du 6[me] degré pour déterminer $tg\,I$, quand n_0 et k_0 sont connus. On peut trouver d'ailleurs des formules d'approximation, pour déterminer I et H au moyen de n_0 et k_0. De $n_I^2 - k_I^2 = n_0^2 - k_0^2$ et $k_I \sqrt{n_I^2 - sin^2 I} = n_0 k_0$ il suit

$$2n^2_I = sin^2 I + n_0^2 - k_0^2 + \sqrt{(sin^2 I - n_0^2 - k_0^2)^2 + 4k_0^2 sin^2 I}.$$

Substituant cette valeur dans $n_I^2 + k_I^2 = tg^2 I$ on obtient

$$sin^4 I + 2sin^2 I (k_0^2 - n_0^2) + (k_0^2 + n_0^2)^2 = sin^4 I\, tg^4 I. \quad (27)$$

Or, dans les métaux $n_0^2 + k_0^2$ est assez grand par rapport aux deux premiers termes du 1[er] membre de (27). On a donc approximativement

$$sin^2 I\, tg^2 I = k_0^2 + n_0^2,$$

d'où résulte, au même degré d'approximation, $sin^2 I = 1 - \frac{1}{k_0^2 + n_0^2}$.

Introduisant ce résultat dans (27) on obtient

$$sin\, I\, tg\, I = \sqrt{k_0^2 + n_0^2} \left\{ 1 + \frac{1}{4} \frac{2(k_0^2 - n_0^2) - 1}{(n_0^2 + k_0^2)^2} \right\}. \quad (28)$$

Voici comment on trouve une formule d'approximation pour H. De (23) et (24) on déduit

$$n_I^2 - k_I^2 = n_0^2 - k_0^2 = sin^2 I + sin^2 I\, tg^2 I \cos 4H,$$

donc

$$\cos 4H = \frac{n_0^2 - k_0^2 - sin^2 I}{sin^2 I\, tg\, I}.$$

On tire de là, en remarquant que $tg^2\, 2H = \frac{1 - \cos 4H}{1 + \cos 4H}$, et en faisant usage de la valeur approchée

$$sin^2 I\, tg^2 I = (n_0^2 + k_0^2) \left\{ 1 + sin^2 I \frac{k_0^2 - n_0^2}{k_0^2 + n_0^2} \right\}$$

qui résulte de (27),

$$tg\, 2H = \frac{k_0}{n_0}\left\{1 + sin^2 I \frac{1}{{n_0}^2 + {k_0}^2}\right\}. \qquad (29)\ ^{1)}$$

11. Je ferai remarquer enfin que ces relations sont applicables pour toute valeur de k. La réflexion par des corps absolument transparents est donc un cas particulier de la réflexion métallique [2]).

II.

Déduction des équations fondamentales de la réflexion métallique de la théorie de Cauchy.

1. J'ai fait remarquer dans la première note que les théories de la réflexion métallique données par Cauchy, Ketteler, Voigt et Lorentz conduisent à des résultats identiques. Il faut donc qu'il soit possible de déduire, dans la théorie de Cauchy aussi, les deux relations, données par les trois dernières, entre l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption, pour une lumière qui tombe normalement ou obliquement sur le métal, c. à d. les équations fondamentales du mouvement lumineux. Ces équations fondamentales, on peut les obtenir d'abord en songeant à la relation entre les grandeurs que la théorie de Cauchy et les autres introduisent pour décrire le phénomène. Cauchy détermine l'angle de réfraction imaginaire r par les relations $sin\, r = sin\, i : \sigma e^{\iota\tau}$ et $cos\, r = \rho e^{\iota\omega}$ [3]). Il suit de là $1 - \frac{sin^2 i}{\sigma^2 e^{2\iota t}} = \rho^2 e^{2\omega}$, de sorte que

$$\sigma^2 \cos 2\tau = \rho^2 \sigma^2 \cos 2(\tau + \omega) + sin^2 i. \qquad (30)$$

$$\sigma^2 \sin 2\tau = \rho^2 \sigma^2 \sin 2(\tau + \omega). \qquad (31)$$

Si nous faisons attention aux relations entre σ, τ et n_0, k_0, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption pour l'incidence normale, ainsi qu'aux équations (17) et (18), les équations (30) et (31) ne sont

---

[1]) M. Drude a donné des formules d'approximation analogues dans Winkelmann, Physik 1e éd. II, 1, pp. 823 et 824; 2me éd., VI, 2, pp. 1299 et 1300.

[2]) Voir Voigt, *Wied. Ann.*, 24, 146 et 147, 1885.

[3]) Voir chap. I, p. 216.

autre chose que les équations fondamentales, données au chap. I, form. (6) et (7).

2. Mais, vu le rapport intime entre les diverses théories de la réflexion métallique, il doit être possible de déduire ces équations fondamentales de la théorie de CAUCHY, sans songer à ses rapports avec les autres. L'idée fondamentale de la théorie de CAUCHY est l'introduction d'une grandeur complexe comme indice de réfraction. Représentons ce dernier de nouveau par $n_0 + \iota k_0 = \sigma e^{\iota \tau}$, de sorte que

$$n_0 = \sigma \cos \tau, \qquad k_0 = \sigma \sin \tau \tag{32}$$

et

$$\sin r = \sin i : \sigma e^{\iota \tau} \tag{33}$$

et posons encore

$$\cos r = \rho e^{\iota \omega}. \tag{34}$$

Supposons que le plan XZ d'un système de coordonnées rectangulaires soit le plan d'incidence de la lumière pénétrant dans le métal, et que le plan YZ soit la surface limite du métal, l'axe des X étant dirigé du milieu ambiant vers le métal. Alors le vecteur déterminant le mouvement lumineux dans le rayon réfracté est déterminé par

$$A \sin 2\pi \left\{ \frac{T}{t} - \frac{x \cos r + z \sin r}{\lambda} (n_0 + \iota k_0) \right\}, \tag{35}$$

λ étant la longueur d'onde dans l'air. [1]) La phase est determinée par rapport à un point dans le plan limite.

Au moyen de (33) et (34), l'équation (35) se transforme en

$$A \sin 2\pi \left\{ \frac{t}{T} - \frac{x \rho e^{\iota \omega} + z \sin i \, e^{-\iota \tau} : \sigma}{\lambda} (n_0 + \iota k_0) \right\}. \tag{36}$$

Cette équation satisfait aussi aux équations différentielles du vecteur lumineux dans le métal, supposées homogènes et linéaires, quand on remplace la fonction sinus par une fonction cosinus.

[1]) M. LORENTZ a prouvé que, quand on introduit un indice de réfraction imaginaire, on obtient à la surface limite la continuité nécessaire des valeurs du vecteur lumineux dans les deux milieux.

Voir Theorie der terugkaatsing en breking, 1876, p. 160.

Si nous appelons ϕ l'arc qui figure dans (36), ces équations sont également satisfaites par

$$A \cos \phi - \iota A \sin \phi$$ [1]).

Le vecteur lumineux dans le métal peut donc être représenté par

$$A e^{-2\pi a} \times e^{-2\pi\iota\left(\frac{t}{T} - b\right)}, \tag{37}$$

où

$$a = \left(\rho x \sin \omega - z \sin i \frac{\sin \tau}{\sigma}\right)\frac{n_0}{\lambda} + \left(\rho x \cos \omega + z \sin i \frac{\cos \tau}{\sigma}\right)\frac{k_0}{\lambda}, \tag{38}$$

$$b = \left(\rho x \cos \omega + z \sin i \frac{\cos \tau}{\sigma}\right)\frac{n_0}{\lambda} - \left(\rho x \sin \omega - z \sin i \frac{\sin \tau}{\sigma}\right)\frac{k_0}{\lambda}. \tag{39}$$

3. Il suit de (37) que les surfaces d'égale amplitude sont répresentées par:

$$a = p_1 x + q_1 z = C, \tag{40}$$

où, d'après (38),

$$q_1 = - \sin i \frac{\sin \tau}{\sigma} \frac{n_0}{\lambda} + \sin i \frac{\cos \tau}{\sigma} \frac{k_0}{\lambda}.$$

Comme il résulte de (32) que $\frac{n_0}{k_0} = \cot g\, \tau$, nous avons $q_1 = 0$, et les surfaces d'égale amplitude sont parallèles au plan limite. Cela est nécessaire, puisque nous supposons que la lumière vient de l'extérieur pour pénétrer dans le métal.

Les surfaces d'égale phase sont données par:

$$b = p_2 x + q_2 z = C. \tag{41}$$

Si nous introduisons de nouveau $\frac{n_0}{k_0} = \cot g\, \tau$, nous avons en vertu de (39)

$$p_2 = \frac{\rho}{\lambda} k_0 \frac{\cos(\tau + \omega)}{\sin \tau} \tag{42}$$

$$q_2 = \frac{k_0}{\sigma\lambda} \frac{\sin i}{\sin \tau}. \tag{43}$$

---

[1]) D'après le § 5 du chap. I (p. 211), quand l'indice de réfraction est représenté par $n_0 + \iota k_0$ cette expression est $A \cos \phi \mp \iota A \sin \phi$.

4. Soit α l'angle compris entre les normales aux plans d'égale amplitude et d'égale phase. Comme les premiers plans sont parallèles au plan limite, c. à. d. au plan YZ, α est l'angle que forme avec l'axe des x la normale aux plans d'égale phase. On a donc $cos\, \alpha = p_2 : \sqrt{p_2^2 + q_2^2}$, ou bien, en faisant usage des valeurs de p_2 et q_2 fournies par (42) et (43):

$$cos\, \alpha = \rho\, cos\, (\tau + \omega) : \sqrt{\rho^2\, cos^2\, (\tau + \omega) + \frac{sin^2\, i}{\sigma^2}}. \quad (44)$$

Il s'ensuit que

$$sin\, \alpha = \frac{sin^2\, i}{\sigma^2} : \left[\rho^2\, cos^2\, (\tau + \omega) + \frac{sin^2\, i}{\sigma^2}\right]. \quad (45)$$

Comme α est l'angle de réfraction pour un mouvement lumineux arrivant sous l'incidence i (voir § 2 du chap. I), nous avons

$$n^2 = sin^2\, i : sin^2\, \alpha = \sigma^2\, \rho^2\, cos^2\, (\omega + \tau) + sin^2\, i. \quad (46)$$

Soit k le coefficient d'absorption correspondent à n. Perpendiculairement aux plans d'égale amplitude, l'amplitude varie dans le rapport de $1 : e^{-2k\pi x : \lambda}$ sur une distance x. Comme $q_1 = 0$, nous avons, en vertu de (37) et (38):

$$\frac{2\pi k x}{\lambda} = \frac{2\pi \rho x}{\lambda} (n_0\, sin\, \omega + k_0\, cos\, \omega),$$

d'où il suit de nouveau, quand on remplace $\frac{n_0}{k_0}$ par $cotg\, \tau$:

$$k = k_0\, \rho\, sin\, (\tau + \omega) : sin\, \tau,$$

ou bien, en vertu de (32),

$$k = \sigma\, \rho\, sin\, (\tau + \omega). \quad (47)$$

5. Les équations fondamentales résultent immédiatement des valeurs que nous venons de trouver pour l'indice de réfraction et pour le coefficient d'absorption. Les équations (46) et (47) conduisent directement à

$$n^2 - k^2 = \sigma^2\, \rho^2\, cos\, 2\, (\tau + \omega) + sin^2\, i.$$

En vertu de (30) le second membre de cette équation est égal à $\sigma^2\, cos\, 2\, \tau$, ou à $n_0^2 - k_0^2$ suivant (32). On obtient ainsi la première équation fondamentale.

Il résulte ensuite de (44), (46) et (47):

$$n\, k \cos \alpha = \frac{1}{2} \sigma^2 \rho^2 \sin 2 (\tau + \varpi).$$

D'après (31) le second membre est égal à $\sigma^2 \sin 2\tau$, donc à $n_0\, k_0$ suivant (32); on obtient ainsi la seconde équation.

Pour finir, nous remarquerons que nous avons fait ici le contraire de ce que nous avons fait au chap. I (§ 5), où nous avons déduit des deux équations fondamentales l'existence de ce qu'on appelle l'indice de réfraction complexe.

SUR L'ALLURE
DES COURBES SPINODALES ET DES COURBES DE PLISSEMENT

PAR

J. J. VAN LAAR.

---

1. Dans une communication récente sur le même sujet [1]), j'ai cherché les équations générales $RT = f(v, x)$ et $F(v, x) = 0$ de la courbe spinodale et de la courbe de plissement, pour un mélange binaire de deux substances normales, et j'en ai donné la discussion pour le cas spécial où $b_1 = b_2$, c. à d. où $\pi = \theta$, π étant le rapport des pressions critiques $\frac{p_2}{p_1}$, et θ celui des températures critiques $\frac{T_2}{T_1}$ des composantes (T_2 représentant toujours la plus haute des deux).

Je suis parti de l'équation d'état de VAN DER WAALS, où b est considéré comme indépendant de v et de T; de plus, dans les relations quadratiques

$$\begin{cases} b = (1-x)^2\, b_1 + 2\,x\,(1-x)\, b_{12} + x^2\, b_2 \\ a = (1-x)^2\, a_1 + 2\,x\,(1-x)\, a_{12} + x^2\, a_2 \end{cases}$$

j'ai admis:

$$b_{12} = {}^1/_2\,(b_1 + b_2); \qquad a_{12} = \sqrt{a_1\, a_2}, \tag{1}$$

ce qui transforme ces relations en

$$\begin{cases} b = (1-x)\, b_1 + x\, b_2 \\ a = ((1-x)\sqrt{a_1} + x\sqrt{a_2})^2. \end{cases}$$

J'entendrai dorénavant par *mélanges* (binaires) *normaux* des mélanges, dont non seulement les composantes sont normales, mais encore pour lesquels on peut admettre que les *deux* relations (1) sont vérifiées.

---

[1]) Ces *Archives*, (2), 10, 373, 1905.

La discussion a appris que la courbe de plissement se compose de *deux branches séparées* (voir la planche l. c.), qui présentent un point double pour une valeur déterminée de θ (fig. 5). Si $\theta < 2,89$ (notamment quand $b_1 = b_2$) on a l'allure normale, représentée fig. 2; si $\theta > 2,89$, on obtient l'allure anormale, représentée fig. 1, dont on admettait jusqu'ici qu'elle n'était offerte que par des mélanges avec une composante associée (anormale) ($C^2H^6 + CH^3OH$, $C^2H^6 + H^2O$, $SO^2 + H^2O$, éther $+ H^2O$).

J'ai fait voir aussi qu'il pouvait se présenter un troisième cas encore (fig. 3), dont M. KUENEN e. a. a décrit des exemples ($C^2H^6 + C^2H^5OH$, etc.), mais je ne m'en suis pas occupé davantage, pas plus que des relations connodales et des équilibres de trois phases (déjà décrits en grands traits par MM. KORTEWEG et VAN DER WAALS).

Dans un mémoire plus récent encore [1]), j'ai déterminé la situation du point double, dont la connaissance est importante, parce qu'elle établit la limite entre deux types très différents, pour le cas tout à fait général $b_1 \gtrless b_2$, et j'ai étendu la discussion de l'allure de la courbe de plissement au cas $\pi = 1$, c. à d. au cas fréquent où les pressions critiques des deux composantes sont égales. Dans ce dernier cas j'ai trouvé e. a. que le cas de la fig. 1 ne se présente que pour $\theta > 9,9$.

Enfin, des équations tout à fait générales

$$RT = f(v, x); \qquad F(v, x) = 0$$

de la courbe de plissement, j'ai déduit l'allure initiale de cette courbe, c. à d. l'expression $\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT_x}{dx}\right)_0$ (loc. p. 405) pour la mettre surtout en rapport avec des avis autrefois émis à ce sujet.

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer [2]), M. VAN DER WAALS a déjà établi l'équation *différentielle* de la courbe de plissement, et en a déduit une série de conséquences générales. Tout dernièrement même [3]), il a fait voir, de la façon magistrale qui lui est propre, jusqu'où on peut aller en faisant usage de considérations *thermodynamiques* et de rela-

[1]) *Arch.* TEYLER, (2), 10, Première partie, 1—26, 1905.

[2]) Loc. cit. p. 387. Je ne crois donc pas avoir mérité le reproche (voir p. 115 de ce tome) d'avoir „perdu de vue" qu'il y a déjà 10 ans M. VAN DER WAALS établit les propriétés principales de la courbe critique etc.

[3]) Ces *Archives*, (2), 11, 115, 1906.

tions *générales*, empruntées à l'équation d'état. Mais comme, dans son mémoire sur les *Systèmes ternaires* [1]), M. VAN DER WAALS a insisté avec raison sur l'absurdité de la croyance, fort répandue, qu'une équation d'état serait inutile pour la connaissance des systèmes binaires, j'ai cru bien faire en mettant sous forme *finie* $F(v,x)$, au moyen de l'équation d'état, l'équation *différentielle* de la courbe de plissement, savoir $\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial f}{\partial v}\left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{pT}$, où f est le second membre de $RT=f(v,x)$, l'équation des courbes spinodales. Cette équation $F(v,x)$, combinée avec $RT=f(v,x)$, donne la courbe de plissement dans le système ordinaire de variables T, v, x. Cette transformation m'a permis de découvrir de nouvelles particularités au sujet de l'allure de cette courbe (e. a sa séparation en deux branches distinctes), et d'examiner cette allure en détail, d'une façon plus précise qu'il n'a été possible de le faire jusqu'ici. J'ai fait remarquer d'ailleurs (l. c. p. 387) qu'avant moi M. KORTEWEG avait déjà tâché de trouver pour la ligne de plissement une équation sous forme finie, mais sans y réussir tout à fait. Enfin, chez cet auteur la discussion ne se rapporte qu'au cas particulier [2]) $b_1=b_2=b_{12}$, $a_1=a_2$ (mais $a_{12}=\varkappa\alpha_2$), tandis que dans ma propre *discussion* j'ai admis il est vrai $b_1=b_2$ mais $a_1 \gtrless a_2$ (et $a_{12}=\sqrt{a_1 a_2}$). Le mémoire de M. KORTEWEG est particulièrement important, surtout en ce qui concerne les relations connodales, parfois très compliquées et sur lesquelles je reviendrai tantôt.

Une fois que j'avais déduit sous cette forme finie l'équation de la courbe de plissement, il n'y avait pas de peine à trouver aussi, pour $\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT_x}{dx}\right)_0$, du côté de la température critique la plus basse, une expression exacte ne contenant que les grandeurs $\theta=\frac{T_2}{T_1}$ et $\pi=\frac{p_2}{p_1}$. Pour cette expression aussi, M. VAN DER WAALS n'a donné que l'équation *différentielle* générale [3]).

2. Il me reste maintenant encore à traiter quelques points importants.

---

[1]) Ces *Archives*, 2, 7, 343, 1902.

[2]) *Ibidem*, 24, pp. 297, 324, 337 et 341, 1891.

[3]) *Ibidem*, 30, 285, équ. (9), 1896.

1°. Au sujet de l'allure des lignes spinodales, le cas de transition au *point double*; et la discussion de la possibilité du 3e cas (l. c. fig. 4).

2°. Le cas particulier $\theta = 1$.

3°. Les relations *connodales* dans les trois cas principaux et dans le cas de transition.

4°. La particularité du *point de rebroussement* en R_1, R_2 et R'_2, dans le diagramme p, T pour les trois cas (l. c. figg. 2*a*, 3*a* et 4*a*).

5°. L'existence d'nn *minimum* de température critique et, en rapport avec elle, l'existence d'un *maximum* de tension de vapeur.

Je m'occuperai d'abord de ce dernier point, parce qu'il se rattache immédiatement à mon travail précédent (l. c. pp. 405—413).

a. Température critique minima.

Dans le travail en question, je suis arrivé à la formule

$$\frac{1}{T_1}\left(\frac{dT_x}{dx}\right)_0 = \Delta = \theta \cdot \frac{1}{\pi}\left[\theta \sqrt{\frac{1}{\pi}}\left({}^3/_2 - {}^1/_2 \sqrt{\frac{1}{\pi}}\right)^2 - 1\right]. \qquad (2)$$

Si l'on pose donc $\Delta < 0$, on a

$$\theta \sqrt{\frac{1}{\pi}}\left({}^3/_2 - {}^1/_2 \sqrt{\frac{1}{\pi}}\right)^2 - 1 < 0,$$

c. à d.

$$\theta < \frac{1 \sqrt{\pi}}{\left({}^3/_2 - {}^1/_2 \sqrt{\frac{1}{\pi}}\right)^2},$$

ou

$$\theta < \frac{4\pi \sqrt{\pi}}{(3\sqrt{\pi} - 1)^2}; \qquad (3)$$

ceci donne l'aperçu suivant:

$\pi = {}^1/_{25}$	${}^1/_{16}$	${}^1/_9$	${}^1/_4$	1	4	9	16	25
$\theta < {}^1/_5$	1	∞	2	1	$1\,{}^7/_{25}$	$1\,{}^{21}/_{32}$	$2\,{}^{14}/_{121}$	$2\,{}^{27}/_{49}$.

Comme nous supposons toujours $\theta \overline{\gtrless} 1$ (T_1 étant la plus basse des deux températures critiques), un minimum de température critique n'est possible que quand π, c. à d. le rapport des deux pressions critiques, est $> {}^1/_{16}$.

Si $\pi = \frac{1}{9}$, le minimum se présente pour *toutes les valeurs* de θ; si

$\pi = {}^1/_4$, il n'est possible que pour des valeurs de θ comprises entre 1 et 2, etc. (On voit que pour $\pi = 1$ la série des valeurs limites de θ passe par un minimum). Dans la grande majorité des cas π sera compris entre 1 et 4, ce qui fait que θ devra toujours être voisin de l'unité pour qu'il y ait un minimum de température critique.

Prenons comme exemple les substances normales $C^2 H^6$ et $N^2 O$, examinées par M. KUENEN. Pour ces corps

$$\pi = \frac{74}{45} = 1{,}65, \quad \sqrt{\pi} = 1{,}29, \quad \theta = \frac{273 + 36}{273 + 35} = 1{,}00.$$

D'après la règle que nous venons de trouver, il faut que θ soit plus petit que 1,04 pour que T_x présente un minimum. Tel est réellement le cas; aussi M. KUENEN observa-t-il un minimum de la température critique.

Je ferai encore remarquer que, si $b_1 = b_2$, donc $\pi = \theta$, il n'y a *pas* de valeur de θ, supérieure à l'unité, qui satisfait à l'inégalité (3). Pour $\theta = \pi = 1$ ($a_1 = a_2$, $b_1 = b_2$) les deux membres sont égaux, et la ligne des températures critiques est une droite. Tout ceci est d'accord avec ce que j'ai déduit à ce sujet dans mon travail précédent (l. c. p. 398).

Dans le cas particulier $\pi = 1$ il n'y a pas non plus de valeur de θ, plus grande que 1, qui satisfait à l'inégalité (3). Mais dans le cas où $\theta = 1$ il est *toujours* possible de trouver une valeur de π fournissant un minimum de T_x. Comme $4(\sqrt{\pi})^3 - 9(\sqrt{\pi})^2 + 6\sqrt{\pi} - 1 = (\sqrt{\pi} - 1)^2 (4\sqrt{\pi} - 1)$, il faut alors que $\sqrt{\pi}$ soit plus grand que ${}^1/_4$, de sorte que $\pi > {}^1/_{16}$, conformément à ce qui a été dit plus haut.

b. Maximum de tension de vapeur. On sait qu'un pareil maximum se présente, à des températures relativement *élevées*, chaque fois qu'à des températures relativement *basses* il existe un équilibre entre trois phases, sous une pression qui n'est pas comprise entre les tensions de vapeur des composantes, mais qui est plus grande que toutes deux. La composition x_3 de la vapeur est alors comprise *entre* celles (x_1 et x_2) des deux phases liquides. Il faut donc que l'on ait $x_3 > x_1$ du côté de la température critique la plus basse.

Examinons quelles conditions sont nécessaires pour qu'il en soit ainsi.

Si μ_a et μ_b sont les potentiels moléculaires des deux composantes, l'équilibre entre les phases 1 et 3 est exprimé par

$$(\mu_a)_1 = (\mu_a)_3; \qquad (\mu_b)_1 = (\mu_b)_3,$$

ou bien

$$\left.\begin{aligned} C_a - \left(\Omega - x\frac{\partial\Omega}{\partial x}\right)_1 + RT\log(1-x_1) = C_a - \left(\Omega - x\frac{\partial\Omega}{\partial x}\right)_3 + RT\log(1-x_3) \\ C_b - \left(\Omega + (1-x)\frac{\partial\Omega}{\partial x}\right)_1 + RT\log x_1 = C_b - \left(\Omega + (1-x)\frac{\partial\Omega}{\partial x}\right)_3 + RT\log x_3 \end{aligned}\right\},$$

où $\Omega = \int p dv - pv$; C_a et C_b sont des fonctions de la température.

De ces deux équations on tire par soustraction:

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x_1} + RT\log\frac{1-x_1}{x_1} = \frac{\partial\Omega}{\partial x_3} + RT\log\frac{1-x_3}{x_3},$$

ou

$$\log\frac{1-x_1}{x_1}\,\frac{x_3}{1-x_3} = \frac{1}{RT}\left[\frac{\partial\Omega}{\partial x_3} - \frac{\partial\Omega}{\partial x_1}\right],$$

une relation qui a déjà été déduite plus d'une fois, e. a. par M. VAN DER WAALS.

Or, j'ai trouvé antérieurement (l. c. p. 377):

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x} = \frac{2\sqrt{a}}{v}(\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}) - \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(b_2 - b_1).$$

Pour $x = 0$ ($a = a_1$) on a donc:

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial x_3} - \frac{\partial\Omega}{\partial x_1}\right)_{x=0} = 2\sqrt{a_1}(\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1})\left(\frac{1}{v_3} - \frac{1}{v_1}\right) - a_1(b_2 - b_1)\left(\frac{1}{v_3^2} - \frac{1}{v_1^2}\right),$$

de sorte qu'aux *basses* températures (où l'on peut négliger $\frac{1}{v_3}$ et $\frac{1}{v_3^2}$, et où l'on peut poser $v_1 = b_1$):

$$\left(\log\frac{x_3}{x_1}\right)_{x=0} = \frac{1}{RT}\left[\frac{a_1(b_2 - b_1)}{b_1^2} - \frac{2\sqrt{a_1}(\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1})}{b_1}\right]. \qquad (4)$$

On voit déjà par là que, si $b_2 = b_1$ ($\pi = \theta$), donc $\sqrt{a_2} > \sqrt{a_1}$ (puisque θ doit être plus grand que 1), $\left(\log\frac{x_3}{x_1}\right)_0$ doit toujours être négatif, c. à d. $x_3 < x_1$. Dans ce cas on n'a donc jamais, dans le système des

trois phases, une pression plus grande que les tensions de vapeur des deux composantes, ni un minimum de température critique.

Déduisons maintenant de (4) la condition pour $x_3 > x_1$. On trouve $\left(\text{en divisant par } \frac{\sqrt{a_1}}{b_1}\right)$:

$$\frac{\sqrt{a_1}}{b_1}(b_2 - b_1) > 2(\sqrt{a_2} - \sqrt{a_1}),$$

c. à d.

$$\frac{b_2}{b_1} - 1 > 2\left(\frac{\sqrt{a_2}}{\sqrt{a_1}} - 1\right),$$

ou bien, comme $\frac{b_2}{b_1} = \frac{\theta}{\pi}$ et $\frac{\sqrt{a_2}}{\sqrt{a_1}} = \frac{\theta}{\sqrt{\pi}}$,

$$\frac{\theta}{\pi} + 1 > 2\frac{\theta}{\sqrt{\pi}},$$

d'où il suit:

$$\theta < \frac{\pi}{2\sqrt{\pi} - 1}. \tag{5}$$

Cette condition n'est pas la même, comme on voit, que celle (3) pour l'existence d'une température critique minima, et nous verrons tantôt jusqu'à quel point ces deux conditions s'impliquent ou s'excluent l'une l'autre.

Pas plus que pour $\pi = \theta$ on ne trouve pour $\pi = 1$ une valeur de θ qui satisfait à cette inégalité. Si $\theta = 1$, il faut $\pi - 2\sqrt{\pi} + 1 > 0$, pourvu que $\sqrt{\pi} > {}^1/_2$; et comme la première de ces deux inégalités est toujours vérifiée, on voit que, pour $\theta = 1$, on aura $x_3 > x_1$ du côté de la 1ère composante si $\pi > {}^1/_4$. (Nous avons trouvé tantôt que pour $\theta = 1$ il n'y a un minimum de température critique que si $\pi > {}^1/_{16}$).

Il est aisé de faire voir que l'on a toujours

$$\frac{4\pi\sqrt{\pi}}{(3\sqrt{\pi} - 1)^2} < \frac{\pi}{2\sqrt{\pi} - 1},$$

si $\pi > {}^1/_4$. En effet, l'inégalité précédente conduit à

$$(3\sqrt{\pi} - 1)^2 > 4\sqrt{\pi}\,(2\sqrt{\pi} - 1),$$

c. à d. à $\pi - 2\sqrt{\pi} + 1 > 0$, ce qui est toujours vrai.

Nous arrivons ainsi, pour $\pi > {}^1/_4$, aux conclusions suivantes:

S'il y a un minimum de température, on a aussi $x_3 > x_1$, mais *l'inverse n'a pas* nécessairement *lieu*); si l'on n'a *pas* $x_3 > x_1$, il n'y a *pas* non plus de minimum de T_x (mais encore une fois l'inverse n'est pas nécessairement vrai).

Si π était $< 1/4$, on n'aurait *jamais* $x_3 > x_1$, et T_x ne serait minimum que si l'inégalité (3) était vérifiée, à condition que $\pi > 1/16$. Mais ce cas exceptionnel, où la valeur de π reste au-dessous de $1/4$ en même temps que $\theta > 1$, ne se présentera sans doute que très rarement.

Il résulte donc clairement de ce qui précède, que les deux conditions coïncident souvent, mais pas toujours.

Je prendrai comme exemple: éther + H^2O.

On a dans cet exemple $\theta = \dfrac{273 + 364}{273 + 195} = 1{,}36$, $\pi = \dfrac{195}{36} = 5{,}42$, $\sqrt{\pi} = 2{,}35$. Le second membre de (3) devient donc $= \dfrac{51{,}0}{36{,}6} = 1{,}39$. Comme on a donc $\theta < 1{,}39$, il y aura un minimum de température critique, *donc* aussi $x_3 > x_1$ suivant la règle précédente. Et en effet le second membre de (5) = 1,46; or $\theta < 1{,}39$, de sorte qu'a fortiori $\theta < 1{,}46$.

Ce résultat est conforme à la réalité, puisque la pression du système des trois phases est plus grande que la tension de vapeur de l'éther.

Prenons maintenant $C^2H^6 + H^2O$.

Dans ce système on a trouvé que la pression du système des trois phases était *plus petite* que la tension de vapeur de C^2H^6. Or examinons si l'inégalité (5) ferait prévoir cette circonstance. Comme $\theta = \dfrac{273 + 364}{273 + 35} = 2{,}07$, $\pi = \dfrac{195}{15{,}2} = 4{,}31$, $\sqrt{\pi} = 2{,}08$, on trouve pour $\dfrac{\pi}{2\sqrt{\pi} - 1}$ la valeur 1,36. On voit que maintenant 2,07 *n'est pas* $< 1{,}36$, de sorte que la règle se trouve de nouveau vérifiée.

D'après la règle précédente on n'a *pas non plus*, dans ce cas, de minimum de température critique. Le second membre de (3) devient maintenant $\dfrac{35{,}9}{27{,}5} = 1{,}31$, et 2,07 est encore moins $< 1{,}31$ que $< 1{,}36$.

Les deux exemples précédents sont des représentants du premier type principal, où une courbe de plissement s'étend de C_1 vers A et une autre de C_3 vers C_0.

Le lecteur aura remarqué que l'eau est ici la seconde composante.

C'est une substance fort anormale, mais, comme dans le voisinage de $x = 0$, où nous avons appliqué les deux règles précédentes, la phase liquide est *presque exclusivement* constituée par de *l'éther* (ou $C^2 H^6$), l'eau qu'elle contient s'y trouve dans un état de dilution tel qu'on peut la considérer comme parfaitement normale.

Pour être complet, je mentionnerai encore que deux autres exemples, qui, avec les deux premiers, sont pour ainsi dire les seuls exemples du type I que l'on connaisse, ou plutôt que l'on ait étudiés, suivent aussi la règle en question.

Pour $C^2 H^6 + CH^3 OH$ on a notamment $\theta = 1{,}69$, $\pi = 1{,}63$; comme on a donc sensiblement $\pi = \theta$, il est *impossible* que x_3 soit $> x_1$. Pour $SO^2 + H^2O$ $\theta = 1{,}49$, $\pi = 2{,}47$, $\sqrt{\pi} = 1{,}57$, de sorte que le second membre de (5) $= 1{,}15$. Et comme 1,49 *n'est pas* $< 1{,}15$, on n'a pas $x_3 > x_1$. Cela implique de nouveau qu'il n'y a pas de minimum de température critique.

Ainsi donc le fait, que des quatre mélanges $C^2 H^6 + C H^3 O H$, $C^2 H^6 + H^2 O$, $S O^2 + H^2 O$ et éther $+ H^2 O$, le dernier seul présente une pression du système des trois phases *plus grande* que les tensions de vapeur des deux composantes, est absolument d'accord avec les déductions théoriques précédentes.

3. Examinons maintenant brièvement le *troisième* point, c. à. d. les rapports *connodaux*. Les figures ci-jointes rendent superflues de longs développements. J'ai déjà indiqué dans mon travail antérieur [1]) ce qu'il y a d'essentiel dans cette question, en renvoyant aux mémoires bien connus de M. Korteweg pour ce qui regarde l'allure au voisinage des points R_1 et R_2, et à deux communications de M. van der Waals pour les points R_1 et R'_2 du troisième type principal.

J'y ajouterai maintenant que M. van der Waals a complété récemment [2]) ses considérations antérieures relatives à ce 3e type, conformément à ce que M. Korteweg a déjà deduit à ce sujet il y a 14 ans (l. c. pp. 316 à 318, figg. 30 à 35). J'ai reproduit cette allure de transformation dans mes figg. 9, 10 et 11 (Pl. I), en la mettant en rapport avec mes considérations antérieures, relatives à l'allure de la courbe de plissement. C'est ce que j'ai fait aussi pour les autres cas.

---

[1]) Loc. cit. au bas de la page 391 et au haut de 392; au bas de la page 399 et au haut de 400; au milieu de 404.

[2]) Ces *Archives*, (2), 10, 483, 1905.

a. Type principal I (figg. 1 à 6).

La fig. 1 représente la transformation continue du pli principal (transversal) quand la température s'abaisse de $\tau = \frac{T}{T_0} = 2{,}37$ en C_2 jusqu'à 0,80. (Ces valeurs numériques se rapportent au cas spécial $b_1 = b_2$; mais, quand $b_1 \gtrless b_2$, les circonstances ne sont modifiées qu'au point de vue *numérique*, ainsi que je l'ai fait voir dans mon mémoire publié dans les *Arch. Teyler*). T_0 est la température au point C_0, et a été prise comme unité. $\theta = \frac{T_2}{T_1}$ est ici égal à 4 (voir à propos de ces données et des autres mon dernier travail dans ces *Archives*).

Le point de plissement P est fortement déplacé du côté des petits volumes; il y a toujours équilibre entre une phase gazeuse 3 et une phase liquide 2, qui est relativement riche en la 2^me composante. Aux petits volumes, la phase gazeuse 3 est pratiquement identique avec une phase liquide, mais le passage est graduel. (Les bords des plis en projection v, x, tracés en trait plein, sur lesquels reposent les droites de jonction des noeuds correspondants, représentent partout les lignes connodales; les lignes pointillées sont les lignes spinodales; la ligne de plissement est indiquée par des croix).

La figure représente les lignes connodales pour $\tau = 1{,}6$ et $\tau = 1$. Quand τ s'abaisse un peu au-dessous de 1, p. ex. quand τ prend la valeur 0,98, il apparaît une ligne connodale fermée autour de C_0 et voisine de ce point, tandis que la grande courbe connodale se déplace, son point de plissement allant vers C_0. Pour $\tau = 0{,}97$ les deux plis se rencontrent en un *point de plissement double homogène* [1]). A des températures plus basses encore, on a affaire à un pli ouvert, pour lequel les deux branches de la ligne connodale s'écartent l'une de l'autre, en allant l'une vers la droite, l'autre vers la gauche. On les voit représentées pour $\tau = 0{,}8$. Jusqu'aux pressions les plus hautes x_3 et x_2 sont différents, et il n'est plus possible de mélanger par pression, en une phase liquide homogène unique, les deux phases 2 et 3. Pour des valeurs de T, comprises entre T_0 et $0{,}97\ T_0$, l'homogénéité, atteinte à une certaine pression, assez élevée, est troublée à une pression plus

[1]) Dans la fig. 1 les deux courbes spinodales semblent s'entretoucher au point double; en réalité il y a intersection.

élevée encore, après quoi les deux phases se séparent de plus en plus, jusqu'à une certaine limite.

La fig. 2 représente un moment important. A $\tau = 0{,}63$ la ligne spinodale touche en R_1 la ligne de plissement $C_1 A$, et à partir de ce moment il commence à se former, *à l'intérieur* de la ligne connodale proprement dite, une nouvelle ligne connodale fermée, dont la forme est donnée par la fig. 3 ($\tau = 0{,}62$). La ligne spinodale touche deux fois cette courbe isolée, notamment aux points de plissement p et p' (tout ceci a déjà été décrit en détail par M. Korteweg l. c.), qui pour $\tau = 0{,}63$ coïncident en R_1 en formant un „*point double hétérogène*" [1]). Mais cette ligne connodale ne fournit pas encore d'équilibres réalisables, puisque sur la surface ψ cette courbe est située *au-dessus* du plan tangent à la connodale proprement dite, qui détermine les phases 3 et 2.

La fig. 3 a donne une représentation agrandie, schématique, de cette courbe connodale isolée, où quelques droites figurent les équilibres „cachés", irréalisables. Les points a et a' et de même les points b et b' sont des noeuds conjugués. La „queue" en b' est toujours tournée du côté du point de plissement (qui a déjà disparu ici) du pli principal; la „pointe" en a est située du côté opposé.

Remarquons que l'allure de la courbe spinodale, telle qu'elle est dessinée dans les figg. 3 et 3 a, implique que cette courbe touche la courbe de plissement de la façon particulière, représentée fig. 2. La partie supérieure tombe notamment dans le voisinage immédiat de R_1 *à la gauche* de la tangente commune; la partie inférieure tombe *à droite*.

A une température un peu plus basse encore, $\tau = 0{,}61$ dans notre exemple (fig. 4), la connodale isolée *touche* (en M) la connodale proprement dite, et à partir de ce moment un des nouveaux points de plissement, p notamment, devient le point de plissement d'un nouveau pli latéral, qui surgit donc du pli principal. Voyez p. ex. la fig. 5, pour laquelle $\tau = 0{,}60$. Le point p' est encore toujours irréalisable, et il le reste d'ailleurs jusqu'au zéro absolu, où la courbe de plissement aboutit en A. Par contre, tous les points de plissement P, depuis M jusqu'en C_1, sont des points de plissement réalisables du nouveau pli.

---

1) Il est à peine nécessaire de dire qu'à la température de la courbe spinodale et connodale considérée il ne correspond qu'un seul point de la courbe de plissement; après le contact en R_1 il en correspond deux. Tous les autres points de la projection de la courbe de plissement, dessinée en entier, correspondent à d'autres températures, soit plus basses, soit plus élevées.

Dans la fig. 4 la phase 3 commence à se séparer en deux nouvelles phases, la véritable phase gazeuse 3 et une nouvelle phase liquide 1, contenant une forte proportion de la 1ère composante du mélange. Il y a une *ligne* de trois phases, commencement d'un triangle de trois phases (voir fig. 5), qui subsiste maintenant jusqu'aux températures les plus basses.

On voit aussi dans la fig. 5 quelle est à présent sur la surface ψ l'allure de la courbe connodale, primitivement continue, mais maintenant interrompue aux sommets 1 et 3 du triangle des trois phases. A cette allure correspond la „crête" de la courbe connodale en 2.

A $\tau = 0{,}59$ le nouveau point de plissement P atteint la température critique la plus basse C_1, et à partir de ce moment le pli latéral reste ouvert du côté de $x = 0$ jusqu'aux températures les plus basses.

Pour ne pas multiplier les figures je n'ai pas donné la représentation p, x.

La fig. 6 est la représentation des courbes de plissement dans le diagramme p, T. Il importe de remarquer ici qu'en R_1, où la courbe spinodale *touche* la connodale (voir fig. 2), la courbe $C_1 A$ présente un *point de rebroussement.* C'est ce que nous démontrerons encore plus tard. Ainsi que je l'ai déjà fait voir dans mon travail précédent, la pression p en A, où $T = 0$, tend vers $-27\, p_1$. (Cette déduction s'applique évidemment aussi au cas général où $b \gtrless 0$). En comparant la fig. 6 avec la figure 4, on constate que le point M, où commence le triangle des trois phases, correspond à une température *inférieure* à celle de R_1. Si la pression des trois phases est comprise entre les tensions de vapeur des deux composantes (les lignes en trait plein, partant de C_1 et C_2, représentent les courbes de tension de vapeur), en d'autres termes si $x_1 > x_3$, on se trouve dans le cas de la fig. 6; mais si $x_3 > x_1$, de sorte que la pression du système des trois phases est plus élevée que les tensions de vapeur des deux composantes, on a affaire à la fig. 6*a*. La courbe $C_1 R$ présente alors un minimum. (Dans ces figures la courbe de pression du système des trois phases est indiquée par $\Delta\Delta\Delta$).

b. Type principal II.

Après l'exposé précédent on comprendra aisément, sans l'aide de figures, quels sont pour ce deuxième type les rapports connodaux. A une température un peu plus basse que R_2, où la courbe spinodale touche de nouveau la courbe de plissement (maintenant $C_0 A$), il

apparaît de nouveau un équilibre entre trois phases. Ce n'est pas à présent la phase 3 qui se sépare en 3 et 1, comme pour le type I, mais c'est la phase liquide 2 qui en forme deux, 2 et 1. De même que pour le type I les points de plissement étaient irréalisables depuis M (entre R_1 et C_1) jusqu'en A (voir aussi fig. 6), ce sont ici aussi les points depuis M (maintenant situé entre R_2 et C_0) jusqu'à A. Le système des trois phases qui a pris naissance se conserve jusqu'aux températures les plus basses. Tout comme pour le type I il se présente ici le phénomène d'une température critique minima au voisinage de C_0. A des températures plus basses que $T = 0{,}96\, T_0$, il n'est plus possible de mélanger par une pression, quelque grande qu'elle soit, les deux phases liquides 1 et 2 en une seule phase homogène.

J'ai omis également les courbes p, x, mais on trouve fig. 7 la représentation p, T. Ici la pression du système des trois phases est comprise entre les deux courbes de tension de vapeur, de sorte qu'au bord, pour $x = 0$, $x_3 < x_1$.

c. Type principal III.

Je m'occuperai à une autre occasion de la possibilité de réaliser ce type par des mélanges de substances normales. Quand il se présente (p. ex. dans les mélanges de C^2H^6 et C^2H^5OH, triéthylamine et eau, etc.), la ligne de plissement C_1C_2 a la forme indiquée fig. 8.

Quand on part de la température critique la plus élevée C_2, en allant vers des températures plus basses, il apparaît encore une fois un point de plissement double à la température indiquée par t_3, et à une température un peu plus basse encore on obtient une ligne connodale isolée, comme dans la fig. 3. Cela continue ainsi jusqu'à ce qu'à t_4 la courbe fermée commence à émerger, en M'', de la connodale proprement dite du pli principal, et en même temps la phase 3 se sépare en 3 et 1 comme dans la fig. 4. Cette séparation à t_5 même est représentée fig. 9. Tout comme dans la fig. 5 il s'est produit un équilibre entre trois phases. L'allure des diverses courbes connodales est encore identiquement la même que dans le cas analogue de la fig. 5, seulement, dans ce dernier cas, le point de plissement P du pli principal avait déjà disparu. Ainsi que je l'ai dit plus haut, cette allure a déjà été indiquée par M. Korteweg, et M. van der Waals l'a acceptée dans son travail sur la transformation d'un pli principal en pli latéral, et inversement.

Mais nous allons voir que l'existence de cet équilibre entre trois

phases n'est pas de longue durée. A une température t_6, un peu plus basse encore, il s'opère (voir fig 10) une transformation très importante, également indiquée par M. KORTEWEG (l. c. p. 318, fig. 34) et plus tard par M. VAN DER WAALS (l. c.). Les lettres a, b, c, d et a', b', c', d', placées dans la fig. 9, font clairement ressortir la transformation quand on compare les figures.

Un peu plus tard encore, à t_7 (fig. 11), les rôles sont intervertis: le pli latéral de la fig. 9 est devenu pli principal, et inversement le pli principal est devenu pli latéral. Remarquons que la „queue" en b est toujours tournée du côté du pli principal, tout comme dans les figg. 9 et 11. La „crête" a également changé de place par la transformation de la fig. 10.

A des températures plus basses encore, la transformation reprend son allure normale. Il arrive un moment, à t_8 (fig. 8), où la courbe connodale isolée de la fig. 11 disparaît dans la connodale proprement dite du pli principal. Cette disparition a lieu en M' et en même temps s'évanouit l'équilibre entre trois phases, dont l'existence a donc été passagère. Les deux phases 1 et 2 sont redevenues identiques et il ne reste plus qu'une coexistence de 3 et 2, comme auparavant, et comme pour le type II avant M au voisinage de R_2. Le point de plissement P du pli principal subsiste encore pendant quelque temps, mais ne tarde pas à disparaître à son tour (en C_1) [1]. Passé M' la connodale fermée reste encore pendant quelque temps à l'intérieur de la connodale proprement dite, devient de plus en plus petite et finit par disparaître en R_2', où la courbe spinodale touche encore une fois la courbe de plissement (t_9 fig. 8). La température t_{10} est la plus basse des deux températures critiques des composantes, celle de C_1; à des températures plus basses encore, on commence à se rapprocher peu à peu de la deuxième ligne de plissement $C_0 A$.

A t_{11} il y a pour la troisième fois contact entre la ligne spinodale et la ligne de plissement, savoir sur la branche $C_0 A$. A une température un peu plus basse encore, en M', il se présente de nouveau un équilibre entre trois phases, par une nouvelle séparation de 2 en 1 et 2,

---

[1]) Il peut arriver aussi que la température de R_2' (et M') est plus basse que celle de C_2. Tel est en effet le cas pour les mélanges dont il a été question ci-dessus. Le point P du pli principal a déjà disparu avant la coïncidence de 1 et 2 en M'.

et maintenant la séparation est définitive, jusqu'aux plus basses températures. Tout ceci est identique à ce que nous avons trouvé dans le cas du type II.

Ce qui est important, à un point de vue théorique, dans ce troisième type principal (très anormal), c'est qu'après la coïncidence des deux phases liquides 1 et 2 en M' (t_8) un abaissement suffisant de la température *doit* produire de nouveau la séparation de la phase liquide homogène en deux autres, notamment en M, un peu au-dessous de R_2 (voir aussi fig. 12).

Remarquons encore que le point M des figg. 4 et 6, et aussi dans la fig. 7, constitue une limite de miscibilité *supérieure*, c. à d. qu'à des températures *plus élevées* que celle qui correspond à ce point les deux phases 3,1 ou 2,1 forment une phase homogène. Il en est de même des points M et M'' des figg. 8 et 12. Au-dessus de la température de M ce sont 1 et 2, au-dessus de celle de M'' de nouveau 1 et 3 qui coïncident. Mais là le point M' est une limite de miscibilité *inférieure*, car, à des températures *plus basses* que celle de M', les phases 1 et 2, qui sont séparées à des températures plus hautes, forment une seule phase homogène.

Pour la courbe de plissement $C_1 C_2$ du troisième type (fig. 8), aucun des points compris entre M'', un peu en deçà de R_1, et M_1' un peu au-delà de R_2', n'est réalisable. Ces points forment de nouveau la série des points de plissement cachés p', indiqués dans les figures 9 à 11.

J'ai encore laissé de côté les représentations p, x.

Dans les figg. 12 et 12*a* j'ai dessiné pour ce type les représentations p, T de la courbe de plissement. Qu'on remarque de nouveau les trois *points de rebroussement* R_1, R_2 et R_2'. Dans la fig. 12 la pression du système des trois phases est comprise entre les tensions de vapeur des composantes; dans la fig. 12*a* elle est extérieure à ces deux. Dans cette dernière figure, tout comme dans 6*a*, l'allure de $C_1 R_1$ est rétrograde.

LE TÉLÉCARDIOGRAMME

PAR

W. EINTHOVEN. [1]

(Avec 34 figures dans le texte et une planche).

Messieurs,

L'examen des phénomènes, dont nous allons nous occuper aujourd'hui, repose sur l'emploi d'un instrument de mesure électrique, le galvanomètre à corde [2]).

Cet instrument consiste essentiellement en un mince fil de quartz argenté (AA_1, fig. 1), tendu comme une corde de violon dans un champ magnétique très intense, formé entre les pièces polaires PP_1 d'un électro-aimant. Dès qu'un courant électrique est lancé à travers la corde,

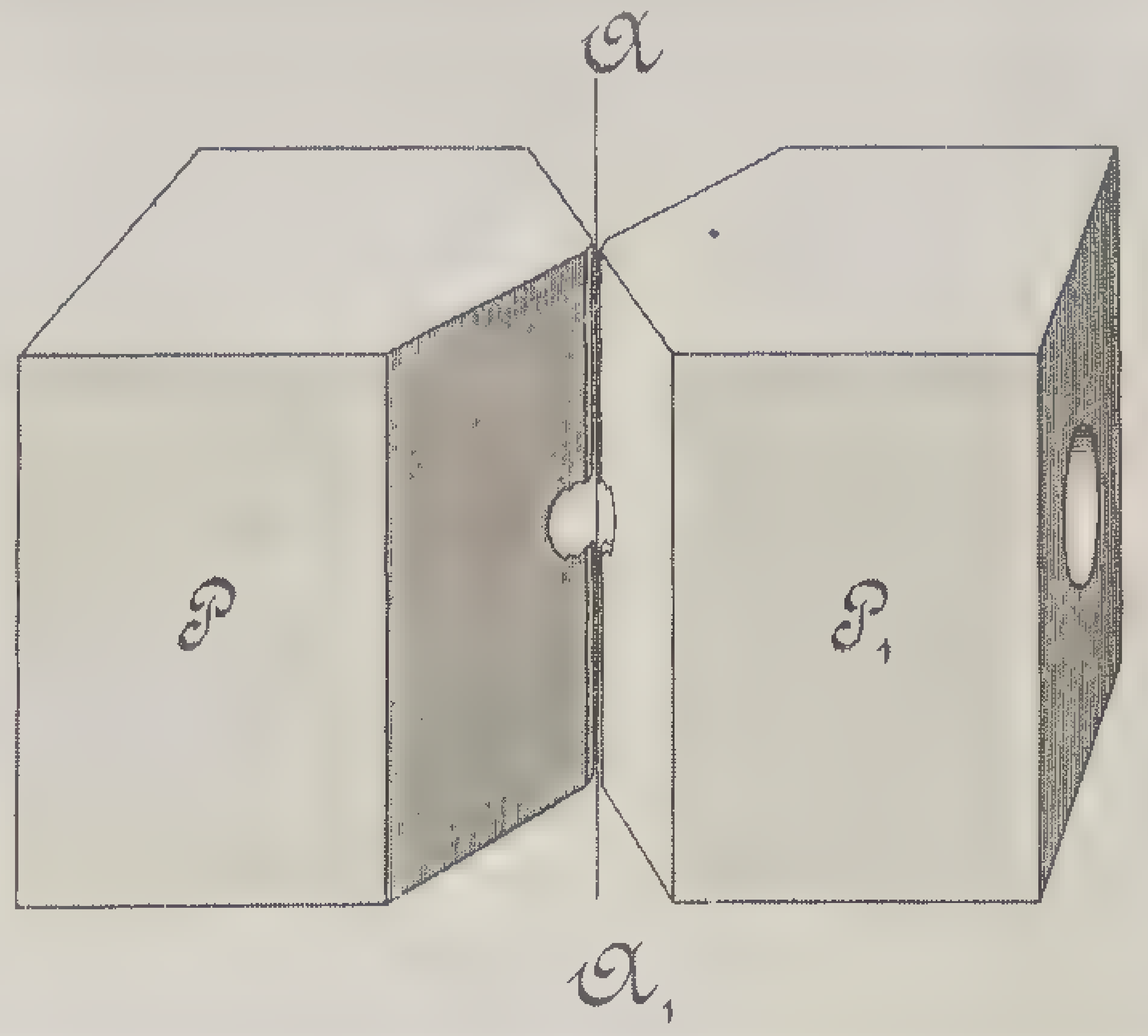


Fig. 1.

---

[1]) Rédigé d'après deux conférences faites, l'une le 20 mai 1905 dans l'Assemblée générale de la Société hollandaise des Sciences (voir le programme pour l'année 1905), l'autre le 7 novembre de la même année, à Amsterdam, dans une réunion de la Société de physique, de médecine et de chirurgie (Genootschap voor natuur-, genees- en heelkunde).

[2]) Pour les détails, voir ces *Archives*, (2), 6, 625, 1901; 9, 186, 1904; 10, 137, 1905; 10, 414, 1905. Voir aussi *Onderzoekingen physiol. laborat. Leiden*, 2e Reeks.

cette dernière subit un écart dans un sens perpendiculaire aux lignes de force, et la grandeur de cet écart est proportionnelle à l'intensité du courant.

Pour permettre l'observation de cet écart, les pièces polaires sont percées chacune d'une ouverture, par où passe un microscope; l'un des deux microscopes (M, fig. 2) sert à concentrer la lumière sur le fil de quartz, tandis que l'autre (M_1) fournit une image fortement grossie du fil. Cette image, verticale comme le fil lui-même, est tournée de 90° autour de la ligne de foi du microscope de projection, au moyen d'un prisme de verre, taillé spécialement dans ce but; l'image prend ainsi une position horizontale. Elle est projetée sur un écran avec une fente verticale, derrière laquelle une plaque photographique se meut avec une vitesse uniforme dans une direction horizontale. Le mince faisceau lumineux qui traverse la fente est rendu plus net encore par une lentille cylindrique, convenablement placée, qui projette sur la plaque une raie lumineuse, large de 0,05 mm. et haute de 50 mm. Cette raie est interrompue par un espace obscur, dont la hauteur, correspondant à la largeur de l'image de la corde, atteint 1,5 à 2 mm. Cet espace obscur, en se déplaçant vers le haut ou vers le bas, décrit les tracés que l'on veut obtenir et dont la netteté laisse fort peu à désirer, comme on peut en juger par les reproductions ci-jointes [1].

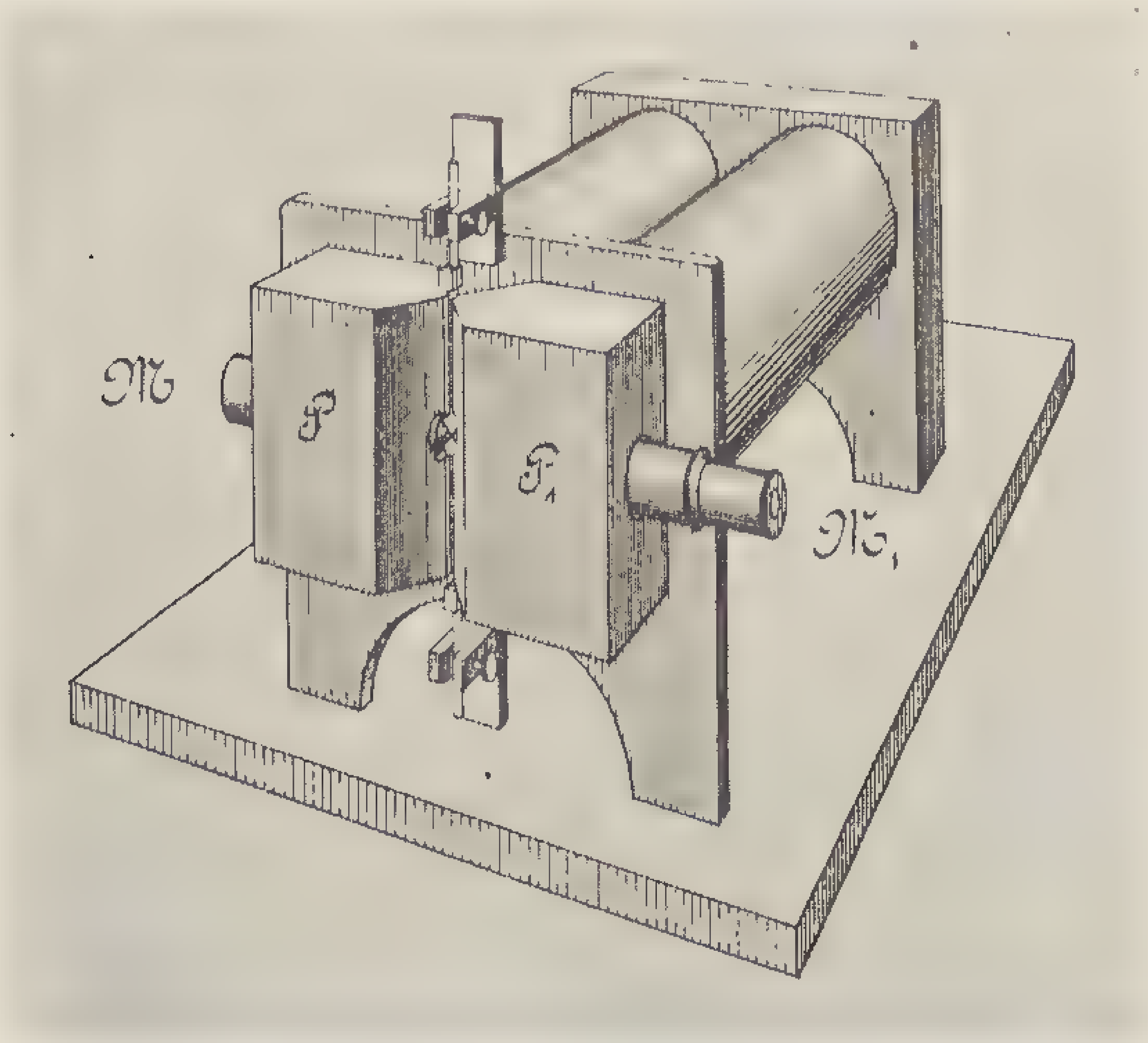


Fig. 2.

[1] Les figures ont été reproduites par la photographie. Comme il est évident qu'au point de la finesse elles ne sauraient concourir avec les photographies originales, je donnerai volontiers des épreuves positives de ces dernières à quiconque m'en exprimera le désir.

Mieux que tout autre instrument, le galvanomètre à corde nous permet d'étudier les phénomènes électriques du cœur humain. Le cœur, battant dans notre corps, développe à chaque contraction un courant électrique, qui est conduit vers toutes les parties de notre organisme, p. ex. vers nos mains et vers nos pieds. Il suffit de raccorder le galvanomètre avec les deux mains, ou avec une main et un pied d'une personne, pour observer un écart de la corde à chaque battement du cœur.

On voit dans la fig. 3 une reproduction d'une courbe qui a été tracée par la corde, pendant que le galvanomètre était mis en communication avec les deux mains d'une personne. Cette courbe, qui est l'expression exacte du mouvement électrique dans le cœur et qui peut nous donner des renseignements sur la façon dont cet organe travaille, a reçu le nom d'*électrocardiogramme* [1]).

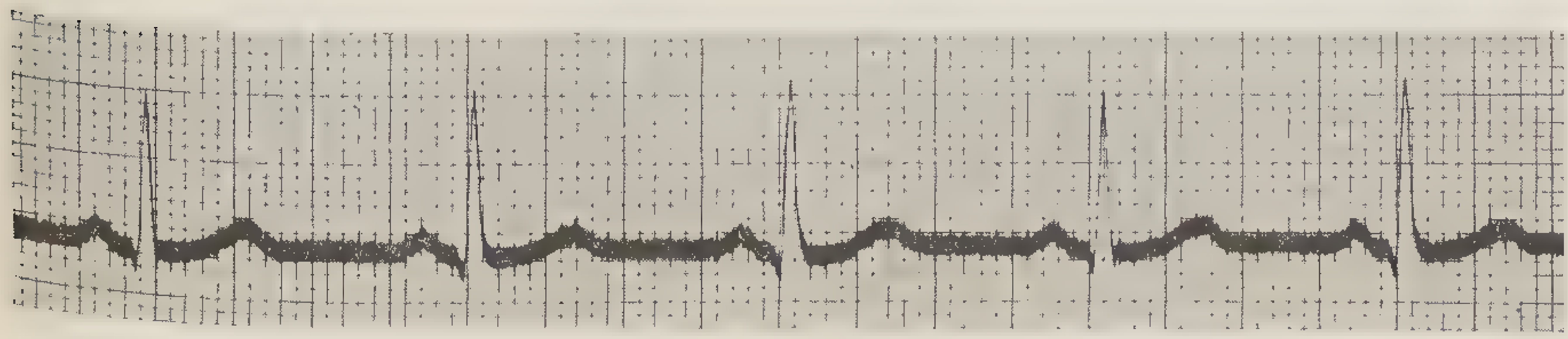


Fig. 3.

v. d. W. — Dérivation de la main gauche à la main droite.

Dans cette figure, l'électrocardiogramme est représenté dans un système de coordonnées [2]), consistant en un réseau de millimètres carrés. Les traits horizontaux, ou abscisses, s'obtiennent en plaçant en avant de la plaque photographique, et tout près de celle-ci, une échelle en verre verticale, divisée en millimètres, de sorte que les ombres nettes des traits de division tombent sur la plaque; tandis que les traits ver-

---

[1]) Les courants électriques accompagnant les battements d'un cœur de grenouille ont été démontrés pour la première fois par MM. A. Kölliker et H. Müller; pour le coeur humain ils ont été montrés pour la première fois par M. Aug. D. Waller. Pour de plus amples détails relatifs à la bibliographie ancienne, je renvoie à la dissertation de M. W. T. de Vogel, Leyden, 1893. On trouve des publications plus récentes dans Pflüger's *Archiv. f. d. ges. Physiol.* 1895 et 1900, et dans *Onderzoekingen physiol. laborat. Leiden*, 2e Reeks.

[2]) Voir S. Garten, *Abhandl. d. K. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig*, Math. phys. Kl. 26, n°. 5, 1901.

ticaux, ou ordonnées, s'obtiennent par une espèce de roue, tournant d'un mouvement uniforme, dont les rayons interceptent par intermittences la lumière qui tombe sur la plaque. Dans nos photographies il est toujours fait en sorte que la distance des ordonnées soit à peu près la même que la distance des abscisses. De cinq en cinq les traits sont rendus un peu plus gros. Cette dernière particularité du système de coordonnées s'obtient aisément en renforçant quelque peu, de cinq en cinq, les traits sur l'échelle de verre disposée devant la plaque; de même les rayons du disque tournant sont rendus un peu plus épais de cinq en cinq.

Dans la fig. 3 un mm. en abscisse correspond à 0,04 sec., et un mm. en ordonnée représente une différence de potentiel de 10^{-4} volts entre les pôles du galvanomètre [1]).

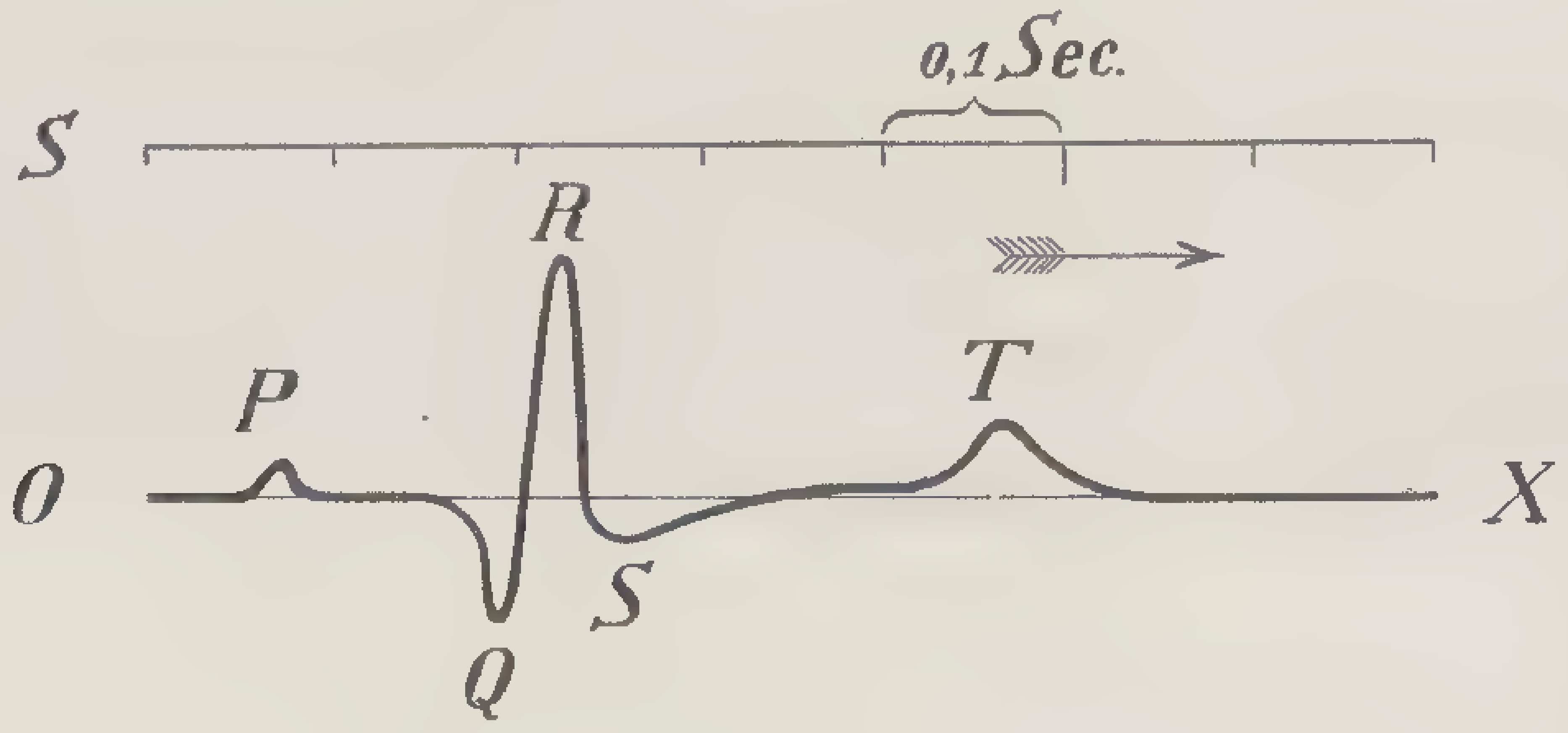


Fig. 4.

Afin de pouvoir discuter aisément la forme de l'électrocardiogramme, je représenterai par des lettres les divers sommets de la courbe. Dans la figure schématique fig. 4, nous distinguons les cinq sommets *P*, *Q*, *R*, *S* et *T*. Le premier sommet *P* correspond seul à la contraction des oreillettes, tandis que les quatre sommets suivants représentent le mouvement électrique produit par la systole des ventricules. Ces sommets peuvent différer assez notablement quant à la forme et la hauteur, tant par le sujet examiné que par les endroits d'où dérive le courant.

Nous reproduirons maintenant quatre électrocardiogrammes, pris successivement chez une même personne, mais dans quatre circonstances différentes de dérivation du courant. Pour rendre comparables entr'elles les courbes ainsi obtenues, il a été fait en sorte que la partie du corps

[1]) Sauf indication contraire, il en est de même pour toutes les autres figures.

qui prend le potentiel de la base du cœur ou du cœur droit fût toujours reliée au même pôle du galvanomètre, et à l'autre pôle la partie du corps qui prend le potentiel de la pointe du cœur, ou du cœur gauche. Quand la première partie prend passagèrement une charge négative par rapport à l'autre il se forme dans l'électrocardiogramme un sommet dirigé vers le haut.

La vitesse du mouvement de la plaque photographique et la sensibilité du galvanomètre sont réglées de telle manière que, dans toutes les épreuves, 1 mm. en abscisse correspond à 0,04 sec. et 1 mm. en ordonnée à une différence de potentiel de 0,1 millivolt.

Dans la fig. 5 j'ai reproduit le premier des quatre électrocardiogrammes; le courant venait des deux mains. Au premier coup d'oeil la

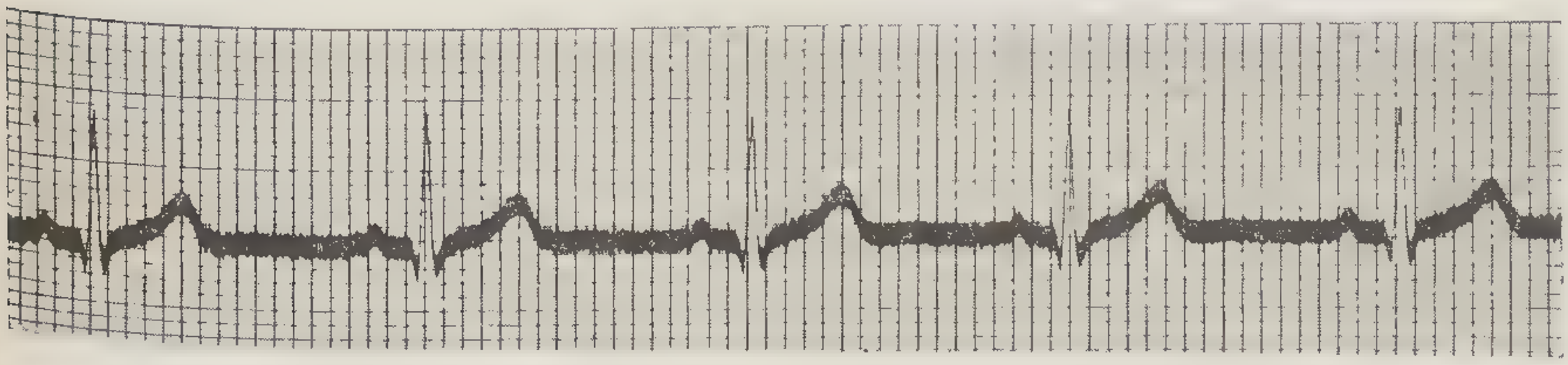


Fig. 5.
M. — Dérivation de la main gauche à la main droite.

fig. 5 ressemble à l'électrocardiogramme de la fig. 3; mais ils proviennent de personnes différentes, et, en y regardant de près, on reconnaît facilement des différences entre les deux cardiogrammes. Ainsi p. ex. le sommet T, comparé au sommet R, est nettement plus haut dans la fig. 5 que dans la fig. 3; dans la fig. 5 surtout le sommet S, dirigé vers le bas, s'abaisse plus loin au-dessous de la position d'équilibre et il est beaucoup plus net que dans la fig. 3. En somme, avec un peu d'exercice, l'analyse quelque peu détaillée des courbes permet de distinguer les personnes par la forme de leur électrocardiogramme.

Je ne puis manquer d'attirer ici l'attention sur une particularité qui paraît se présenter dans tous les électrocardiogrammes, savoir, que dans le dernier sommet T la branche ascendante est moins abrupte que la branche descendante. Un sommet d'une telle forme ne s'observe ni dans un sphygmogramme, ni dans un myogramme, ni même, pour autant que je sache, dans aucune autre courbe physiologique.

Quand on obtient le courant en reliant les deux mains, la hauteur des divers sommets est assez grande. Par contre, quand on relie le galvanomètre aux deux pieds, les sommets sont beaucoup moins prononcés, comme on pouvait s'y attendre d'ailleurs. La fig. 6 prouve qu'on n'observe plus alors que deux sommets, dont l'un atteint une hauteur de 0,9 mm., et l'autre, à peine sensible, 0,1 mm.

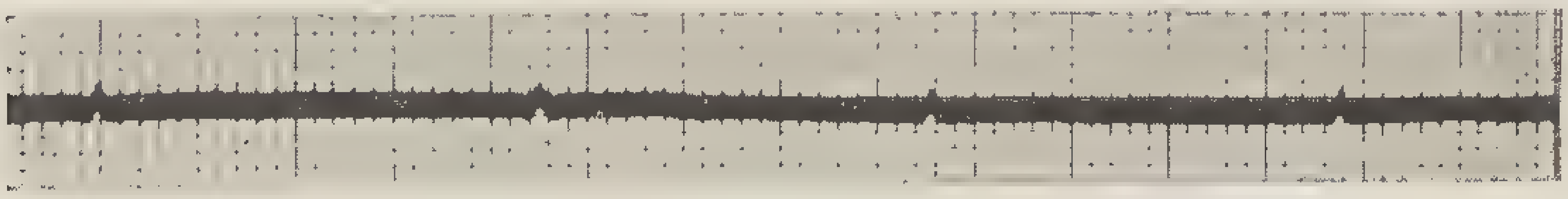


Fig. 6.
M. — Dérivation du pied gauche au pied droit.

Dans la troisième manière de dériver le courant, nous faisons usage de la main droite et du pied gauche. La fig. 7 représente l'électrocardiogramme obtenu dans ces conditions. En général les sommets sont plus élevés que dans la dérivation par les deux mains, et c'est de cette façon que l'on obtient d'ordinaire les plus belles courbes.

Une quatrième dérivation s'obtient en reliant le galvanomètre à la main gauche et au pied gauche. Dans ces conditions, les écarts sont

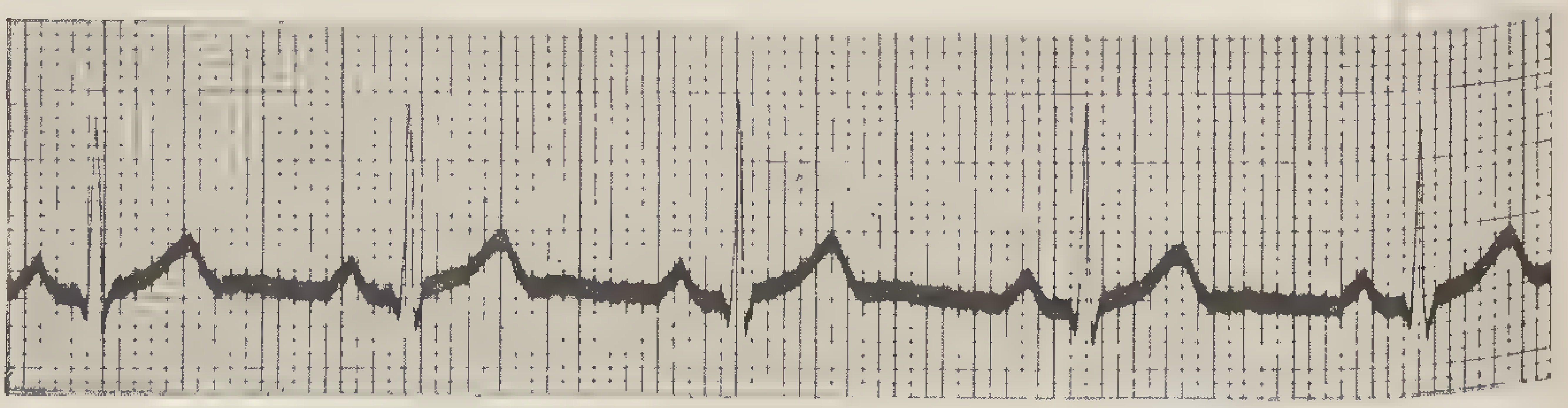


Fig. 7.
M. — Dérivation de la main droite au pied gauche.

généralement plus petits, comme on peut le voir sur la fig. 8; mais ce qu'il y a de plus frappant c'est que la hauteur relative des divers sommets est modifiée. Le sommet S s'abaisse plus loin, tandis que le dernier sommet T a diminué dans une plus forte mesure que les autres. On peut même constater dans les électrocardiogrammes de plus d'une personne que le sommet T a totalement disparu ou est devenu négatif.

Une fois que l'on connaît les courbes obtenues 1°. en reliant la main droite à la main gauche, 2°. en reliant la main droite au pied gauche, il doit être possible de déduire de ces deux-là la courbe résultant d'une dérivation par la main gauche et le pied gauche. Ce calcul, qui est utile non seulement pour le contrôle de la précision des tracés, mais encore pour l'identification des sommets qui ont été représentés par la même lettre dans les diverses courbes, sera traité bientôt, j'espère, dans

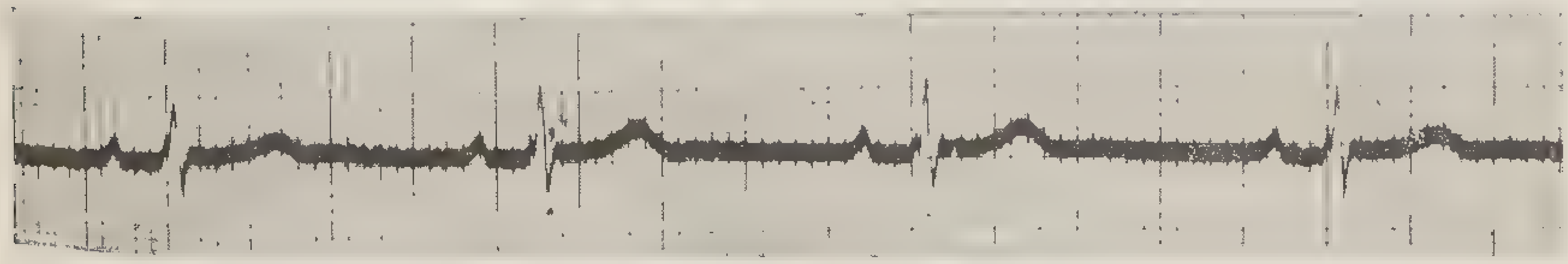


Fig. 8.
M. — Dérivation de la main gauche au pied gauche.

la dissertation d'un de mes élèves. On y verra que les sommets de même nom ne sont pas absolument identiques, et que les écarts nous permettent de nous faire une idée de la façon dont les sommets prennent naissance.

Pour effectuer le calcul, nous nous servons de courbes enregistrées

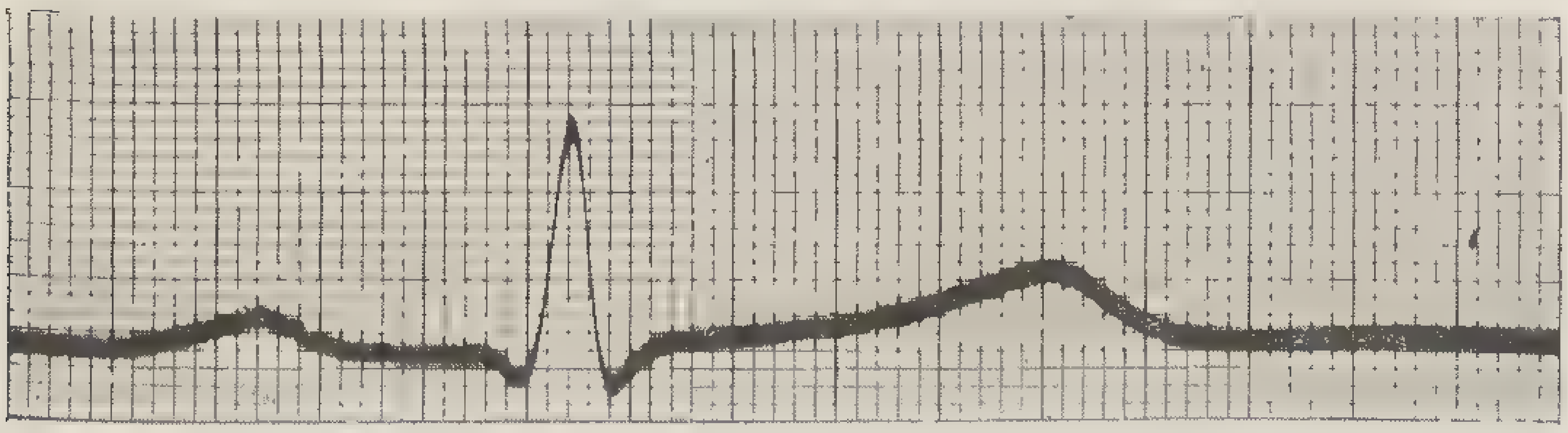


Fig. 9.
M. — Dérivation de la main droite au pied gauche.
Absc. 1 mm. = 0,01 sec.; ordon. 1 mm. = 10^{-4} volts.

avec une vitesse du tableau d'enregistration quatre fois plus grande. La fig. 9 représente une pareille courbe. Elle a été fournie par la même personne qui a donné les quatre électrocardiogrammes précédents, en reliant la main droite au pied gauche. Ici encore 1 mm. en ordonnée correspond à 10^{-4} volts, mais 1 mm. en abscisse correspond maintenant à 0,01 sec. La distance des sommets *Q*, *R* et *S* est assez grande

pour qu'il soit possible de déterminer avec une précision suffisante le moment exact de leur apparition.

La vitesse plus grande, dont le tableau d'enregistration est animé, nous permet aussi de mieux étudier la forme de chaque sommet en particulier. J'attire spécialement l'attention sur le relèvement accompagnant la contraction des oreillettes; ce sommet est ici bien accusé, ainsi que cela s'observe très souvent. Par contre, dans la fig. 10, qui représente l'électrocardiogramme d'une autre personne, mais pris dans des conditions absolument les mêmes d'ailleurs, le sommet des oreillettes présente un plateau où l'on remarque encore une petite dépression.

On peut naturellement s'attendre à ce qu'un cœur malade trace un

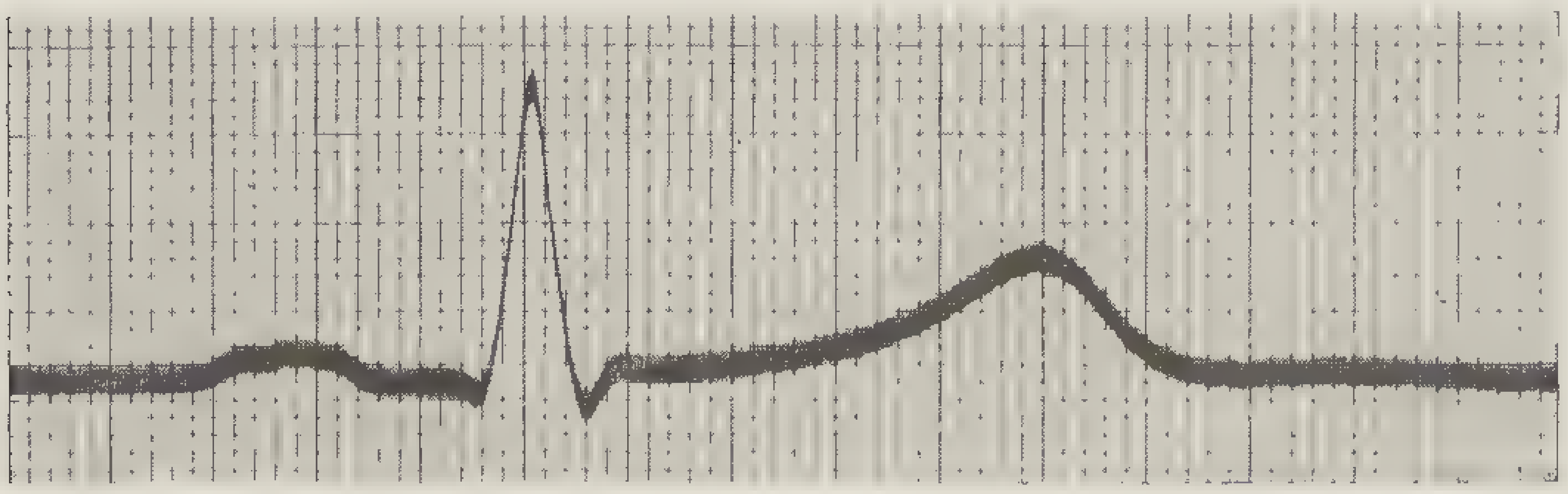


Fig. 10.

Th. — Dérivation de la main droite au pied gauche.
Absc. 1 mm. = 0,01 sec.; ordon. 1 mm. = 10^{4} volts.

électrocardiogramme d'une autre forme qu'un cœur sain. Cette prévision a été directement confirmée par quelques observations préliminaires, faites dans mon laboratoire. Mais le nombre des cas ainsi examinés devait évidemment rester fort restreint, puisque le transport des malades au laboratoire de physiologie, surtout dans des cas graves, n'était pas sans difficulté. Pourtant il fallait multiplier le nombre des observations; pour une étude quelque peu approfondie des maladies du cœur il est, en effet, nécessaire que les recherches s'étendent sur un grand nombre d'exemples.

C'est alors que M. Bosscha suggéra l'idée de relier, par des fils conducteurs, à l'hôpital de l'Université de Leyden, le laboratoire de physiologie, où est établi le galvanomètre difficilement transportable. De cette manière on rendrait possible l'examen des malades de l'hôpital au moyen du galvanomètre du laboratoire.

Afin d'établir jusqu'à quel point cette idée était susceptible d'une

réalisation pratique, une expérience était nécessaire et M. le Prof. PLACE proposa d'employer pour cette expérience le subside que la Société Hollandaise des Sciences destine à une recherche de physiologie. La proposition de M. PLACE fut approuvée et l'expérience eut lieu.

A première vue la question du raccordement électrique paraît très simple. En effet, les courants électriques nous apportent journellement par le télégraphe des informations de tous les coins de la terre. Pourquoi les courants provenant du cœur ne pourraient-ils pas être conduits de l'hôpital au laboratoire? En réalité, il n'y a aucune difficulté quant au principe; mais dans l'exécution des détails on se heurte pourtant à un certain nombre de difficultés d'ordre pratique.

Nous nous sommes servis d'une paire de fils du réseau téléphonique de Leyden, installé d'une façon parfaite par MM. RIBBINK et VAN BORK. Les fils de ce réseau s'étendent en partie sous le sol, en partie dans l'air. Tandis que les fils souterrains, fournis par la maison FELTEN ET GUILLEAUME à Mülheim s. l. Rhin, ne laissaient rien à désirer, nous avons reconnu que les raccords terminaux, tendus au-dessus du sol, n'étaient pour nous d'aucun usage.

Des fils tendus dans l'air ne sont jamais absolument immobiles. Ils sont toujours animés d'un léger mouvement d'oscillation, par lequel ils se rapprochent ou s'écartent irrégulièrement l'un de l'autre. Par là ils enferment dans leur circuit un nombre variable de lignes de force du champ magnétique terrestre, ce qui donne naissance à des courants rendant le galvanomètre instable.

Il est assez difficile de placer sous le sol les extrémités des fils conducteurs; nous les avons donc fait aboutir en des fils isolés, tordus ensemble de manière à occuper l'un par rapport à l'autre une position invariable, et entourés d'un manchon en plomb. Ce câble de plomb, lourd et flexible, ne saurait être tendu; voilà pourquoi nous l'avons suspendu dans l'air à un câble en acier [1]). Même quand ce câble est agité par le vent, il n'en résulte aucune modification de l'indication du galvanomètre; nous avons donc vaincu ainsi une des difficultés que nous avons rencontrées au commencement.

Nous avons rencontré d'autres difficultés dans une isolation imparfaite et dans une induction réciproque des fils du réseau téléphonique.

[1]) Les matériaux nécessaires pour cette installation nous ont été fournis aussi, à notre entière satisfaction, par la maison FELTEN ET GUILLEAUME.

Chaque fois qu'un abonné reçoit un signal d'appel, des courants assez intenses se produisent dans le réseau, et, quand les divers fils ne sont pas parfaitement isolés les uns des autres, ces courants passent d'un fil à un autre, ce qui rend encore une fois incertaines les indications du galvanomètre.

Nous avons eu beaucoup de peine à isoler d'une façon aussi parfaite que possible les fils du galvanomètre. Le remplacement des fils termi-

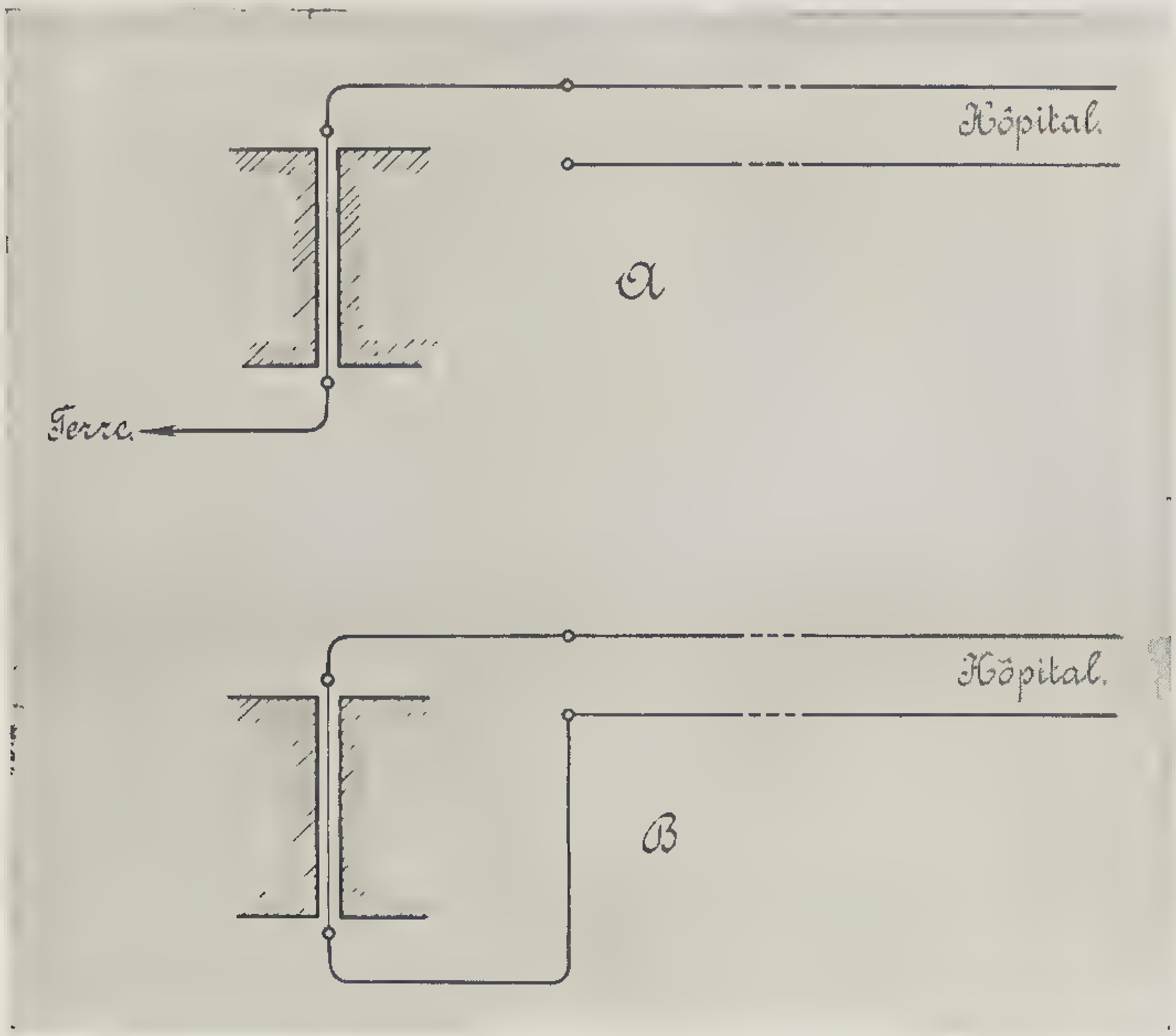


Fig. 11.

naux, nus, tendus dans l'air, présentant nécessairement une isolation imparfaite aux points d'appui, par les câbles de plomb dont nous venons de parler, constituait déjà une amélioration considérable. D'ailleurs, l'emploi de ces câbles de plomb nous a permis de laisser de côté, sans danger, les parafoudres ordinaires, qui constituent toujours une source d'erreurs; il suffisait maitenant de mettre le manchon en plomb en communication avec le sol. L'isolation des câbles de plomb n'a jamais rien laissé à désirer, mais les endroits où s'établit le raccordement de la conduite souterraine aux fils aériens constituent, maintenant encore, des points faibles. Par un temps sec la résistance y atteint, il est vrai, 2000 à

3000 mégohms, mais en temps de pluie elle peut s'abaisser jusqu'à 10 mégohms et moins encore.

L'induction réciproque, surtout gênante aux extrémités des fils conducteurs, tendus sans enveloppe l'un à côté de l'autre, a été également diminuée notablement par l'emploi des câbles de plomb.

Mettons maintenant une des extrémités de la corde en contact avec un des fils de communication du laboratoire avec l'hôpital, et relions l'autre extrémité de la corde à la terre, ainsi que le représente la figure schématique 11 *A*. Dans ces conditions le galvanomètre est traversé par des courants vagabonds, produits dans le réseau téléphonique au mo-

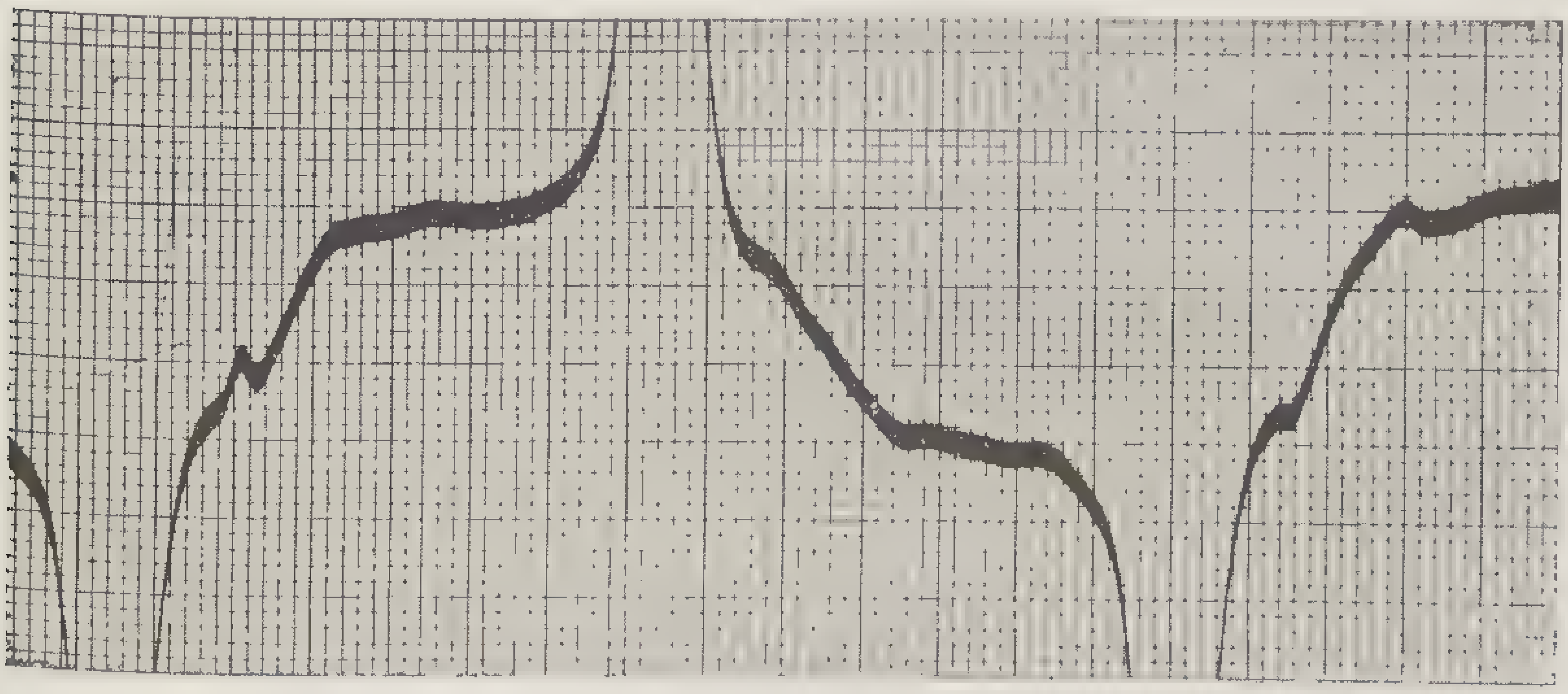


Fig. 12.
Absc. 1 mm. = 0,001 sec.; ordon. 1 mm. = 10^{-7} amp.

ment où une sonnerie électrique est mise en action pour avertir un abonné. Ces courants vagabonds sont causés par l'imperfection des isolations et par l'induction réciproque qui subsiste encore; ils sont assez puissants pour lancer entièrement hors du champ l'image de la corde. On peut cependant les affaiblir considérablement en laissant de côté la communication avec la terre, ainsi qu'on le voit sur le schéma fig. 11 *B*, où les deux extrémités du galvanomètre sont reliées chacune à un des fils de communication du laboratoire avec l'hôpital. Mais même dans ces conditions on observe encore des vibrations de la corde, aussi longtemps qu'à l'hôpital même le circuit est interrompu, ou fermé par une très grande résistance. Elles ne cessent que quand on y ferme le circuit, soit directement, soit par intercalation d'une résistance relativement faible, comme celle du corps humain (variant de 1000 à 2000 ohms dans nos expériences). Or, ce sont là précisément les circonstances pratiques dans lesquelles nous opérons.

On voit dans la fig. 12 un photogramme obtenu en reliant avec intention une des extrémités de la corde du galvanomètre à la terre. Le galvanomètre avait une sensibilité à peu près 5 fois plus petite que celle que nous lui donnons dans le tracé des électrocardiogrammes ordinaires. Et cependant on constate que l'image de la corde est lancée complètement hors du champ par l'appel d'un abonné au téléphone. La vitesse du mouvement de la plaque était de 1 m. par sec., ce qui fait que 1 mm. en abscisse correspond à 0,001 sec., tandis que 1 mm. en ordonnée représente un courant de 10^{-7} amp.

La fig. 13, au contraire, représente un photogramme obtenu dans

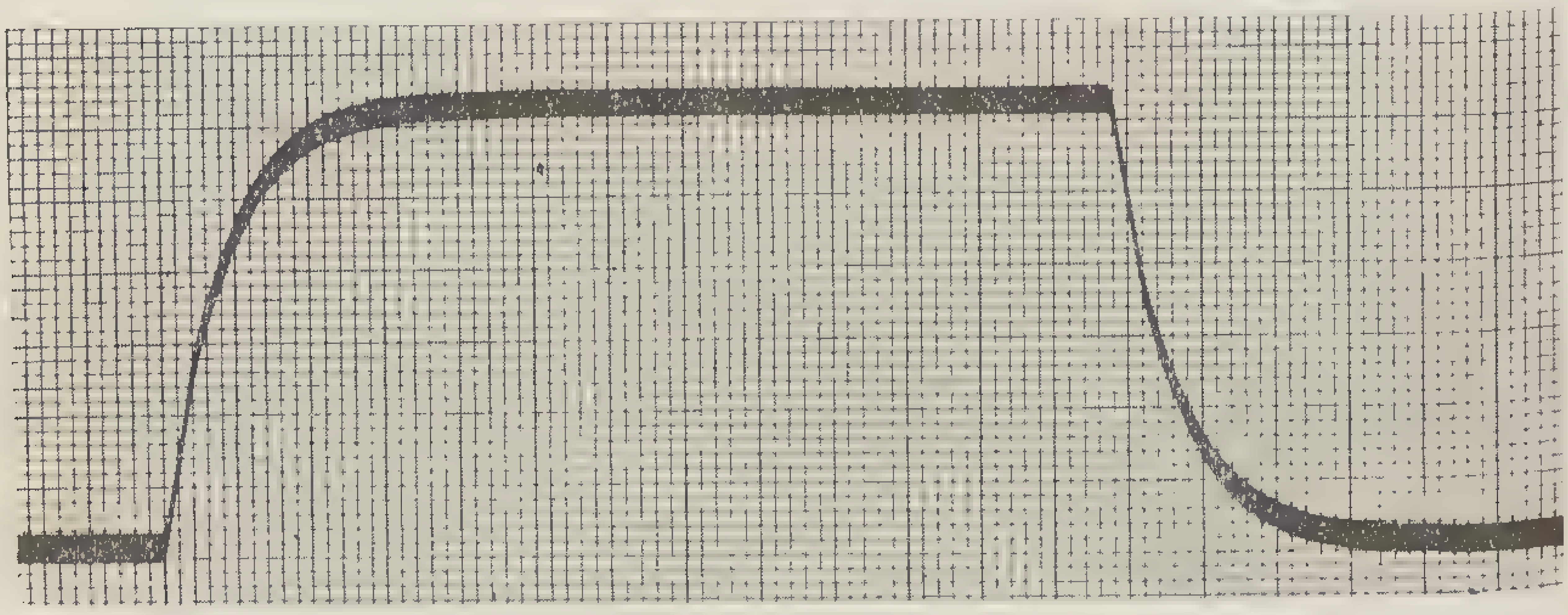


Fig. 13.
Absc. 1 mm. = 0,001 sec.; ordon. 1 mm. = 10^{-4} volts.

les mêmes conditions avantageuses que celles dans lesquelles nous enregistrons d'ordinaire les électrocardiogrammes de l'hôpital: sans fil de terre et en reliant les fils à l'hôpital par l'intermédiaire d'une résistance de 1500 ohms. On voit qu'il n'y a pas la moindre vibration; la corde reste absolument tranquille [1]). A un certain endroit du circuit nous avons intercalé subitement une différence de potentiel constante de 3 millivolts, sous l'influence de laquelle la corde a manifesté un écart de 30 mm.; 1mm. correspond donc à 10^{-4} volts, ce qui est la sensibilité que nous appliquons régulièrement dans l'enregistration des électrocardiogrammes.

Pendant le tracé, la plaque photographique se deplaçait avec une

---

[1]) Quand on applique la disposition *B* de la fig. 11, ainsi que cela a eu lieu dans le cas de la fig. 13, les fils étant réliés à l'hôpital par une résistance médiocre (1500 ohms), l'immobilité de la corde est ordinairement assurée, même quand la pluie ou la neige ont réduit à moins de dix mégohms la résistance de l'isolation des fils de raccord.

vitesse de 1 m. par sec. Un mm. en direction horizontale correspond donc de nouveau à 0,001 sec. Nous constatons sur le tracé que l'écart est achevé pour la plus grande partie au bout de 10 à 12 mm., c'est à dire en 1 à 1,2 centièmes de seconde. Cette durée de l'écart diffère à peine, tout au plus de quelques dix-millièmes de seconde, de celle que l'on obtient quand on n'emploie pas les fils de l'hôpital; la différence est d'ailleurs si petite qu'elle peut être négligée dans toutes les expériences suivantes. Il y a néanmoins lieu de se demander quelle serait la durée qu'exigerait l'écart, si la distance du laboratoire à l'hôpital devenait beaucoup plus grande.

Fig. 14.

A mesure qu'augmente la longueur des fils de communication, leur self-induction, leur résistance et leur capacité augmentent également, et par là il est mis un terme à la distance des endroits que l'on peut relier avec succès. La conduite établie entre le laboratoire et l'hôpital a une longueur d'environ 1,5 km. Sa self-induction peut être négligée, tandis que sa résistance est de 106 ohms et sa capacité de 0,075 μf. Un calcul apprend qu'on pourrait se servir avec succès de conduites bien plus longues encore, et que l'on pourra raccorder avec succès Leyden à la Haye ou Harlem; je crois même que l'on pourrait établir une communication pratiquement assez bien utilisable entre Leyden et Rotterdam ou entre Leyden et Amsterdam.

Rendons-nous maintenant à l'hôpital et regardons-y un malade dont on est en train d'enregistrer l'électrocardiogramme. Il est commodément assis sur une chaise et plonge chaque main dans un grand vase, où aboutit un des fils de communication avec le laboratoire (fig. 14); ou bien il tient une main dans un des vases, et un pied dans l'autre (fig. 15). L'électrocardiogramme, dans ce cas un véritable *télécardiogramme*, est tracé au laboratoire. De cette manière l'opération est pra-

tique et simple, et elle a sur le procédé de photographie ordinaire, où le sujet doit se trouver dans le voisinage du galvanomètre, l'avantage d'une plus grande rapidité. En effet, les soins que demande l'expérience sont partagés maintenant entre deux groupes de personnes, chaque groupe pouvant se mouvoir dans son propre local, sans courir le risque de gêner l'autre.

Fig. 15.

La fig. 16 est la reproduction du premier télécardiogramme que nous avons enregistré; c'est celui d'un homme sain et vigoureux; le courant provenait des deux mains[1]). Il ne diffère en rien de celui que le même sujet fournit quand il se trouve au laboratoire, dans le voisinage même du galvanomètre. Les cinq sommets, dont le premier P est fourni par la systole des oreillettes et les quatre autres Q, R, S et T par celle des ventricules, présentent dans les deux cas la même forme et la même grandeur. Chez ce sujet le sommet R est particulièrement élevé [2]) et correspond à une différence de potentiel de 2 millivolts.

Nous allons examiner maintenant quelques cardiogrammes de malades de l'hôpital, atteints de diverses affections cardiaques. En examinant ces malades nous sommes évidemment animés du désir de les guérir de leur mal. Tel est en effet le but du médecin. Malheureusement, nous devons

[1]) Ce télécardiogramme a été tracé le 22 mars 1905. Grâce à la façon soigneuse dont elle fut préparée, cette première épreuve réussit immédiatement. Jusqu'à ce jour, 24 février 1906, donc au bout d'un an, pendant lequel nous avons enregistré une centaine d'électrocardiogrammes, et plus d'une fois des bruits et des souffles cardiaques de malades de l'hôpital, nous n'avons pas encore éprouvé le moindre accroc dans nos opérations. Les appareils du laboratoire, c. à d. le galvanomètre et l'installation pour l'enregistration, ainsi que les fils de communication avec l'hôpital sont invariablement restés en parfait état.

[2]) La hauteur considérable du sommet R était occasionnée en partie par l'exercice corporel que le sujet venait de faire, peu de temps avant l'expérience. Il s'était notamment rendu en bicyclette du laboratoire à l'hôpital.

être bien modestes, car la guérison n'est pas obtenue de si tôt. Nous devons en premier lieu tâcher de connaître dans tous ses détails le fonctionnement du cœur et les causes de ses nombreux troubles; et nous basant ensuite sur la connaissance ainsi acquise et sur des vues plus claires, il

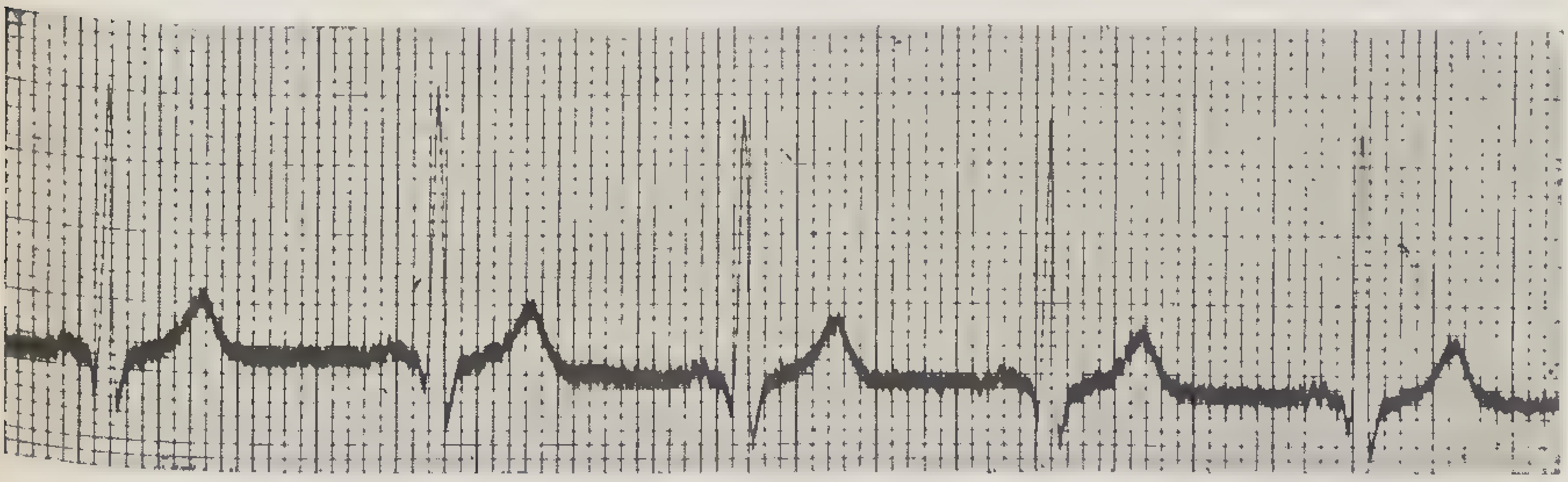


Fig. 16.

D. J. — Dérivation de la main gauche à la main droite.

est possible que dans un avenir encore éloigné nous soyons en état de soulager la souffrance des malades et de leur rendre la santé.

Voici (fig. 17) l'électrocardiogramme obtenu en reliant la main gauche au pied gauche d'une malade chez laquelle avait été constatée une affection de la valvule mitrale, consistant principalement en une insuf-

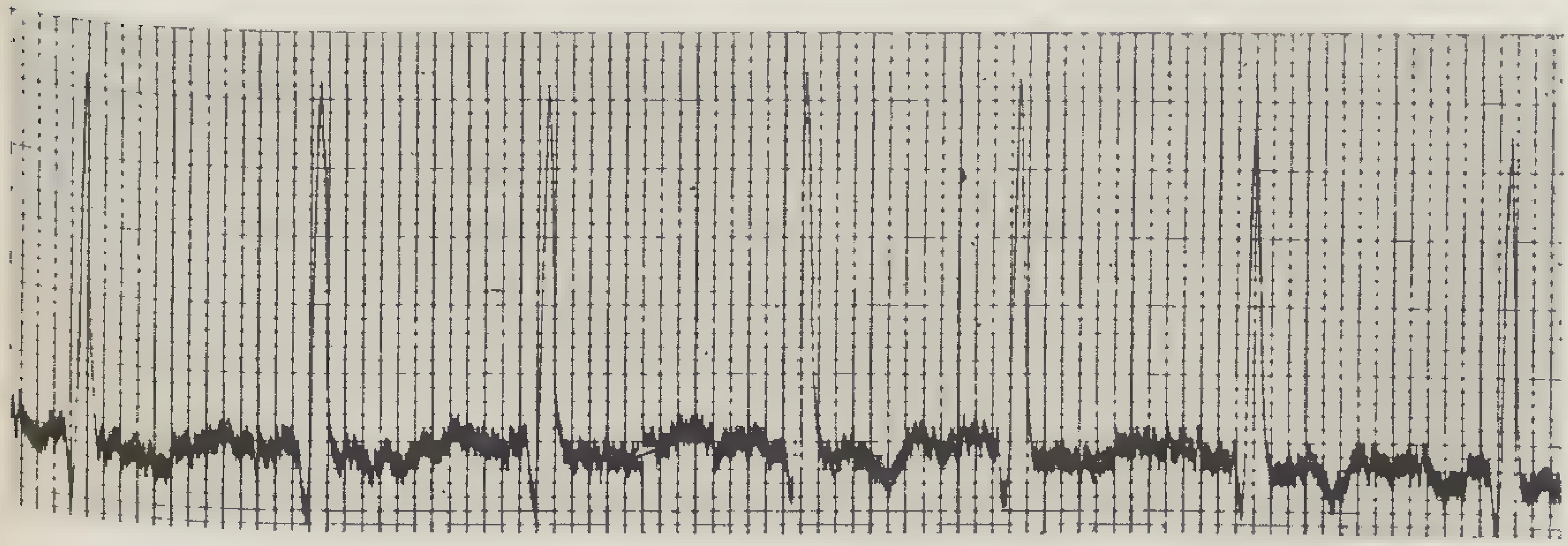


Fig. 17.

A. B. — *Insuff. mitralis.* — Dérivation de la main gauche au pied gauche.

fisance de cette valvule On y remarque surtout un sommet dirigé vers le haut, d'une hauteur colossale, atteignant presque 30 mm., ce qui correspond à une différence de potentiel de 3 millivolts.

Je ne possède pas d'autre électrocardiogramme du même genre, obtenu en prenant le courant à la main gauche et au pied gauche. On

aurait pourtant tort de considérer cette forme comme caractéristique pour une affection mitrale. On fera bien de ne pas se baser sur la forme de l'électrocardiogramme, du moins pas exclusivement, pour diagnostiquer un défaut de la valvule, puisque l'électrocardiogramme ne rend pas les mouvements de cette membrane. Le tracé est l'expression de la contraction du muscle cardiaque, et ce tracé n'est modifié que pour autant qu'un défaut dans le fonctionnement de la valvule a de l'influence sur cette contraction.

On ne doit pas oublier que la manière dont le cœur se contracte

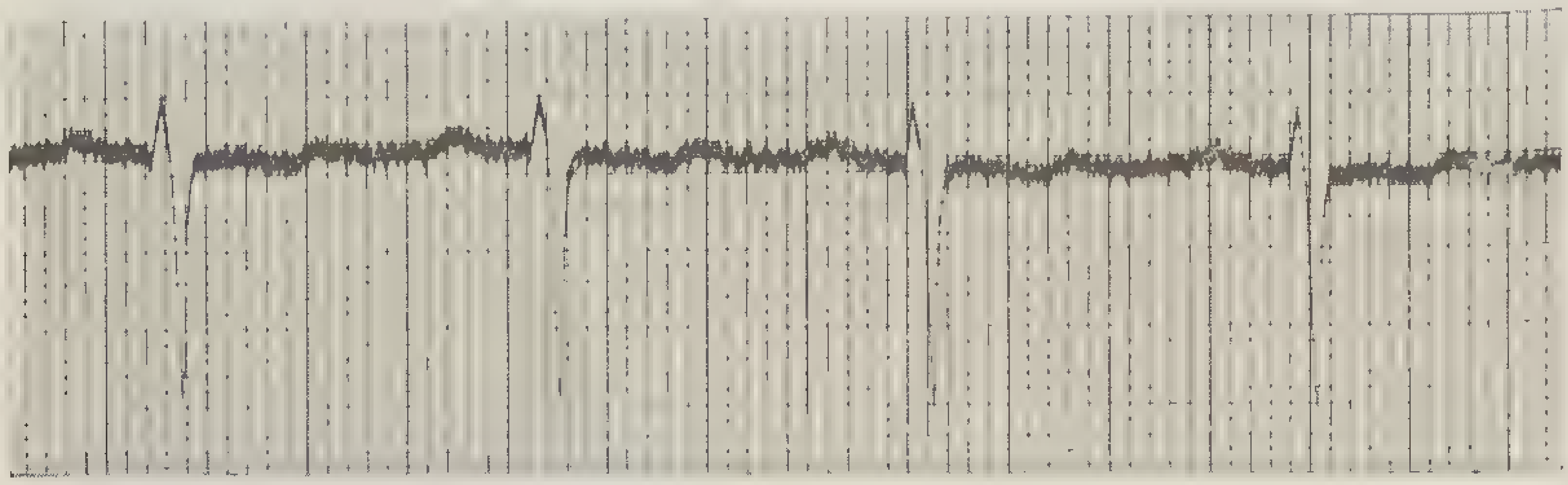


Fig. 18.
B. H. S. — *Insuff. aortae.* — Dérivation de la main gauche au pied gauche.

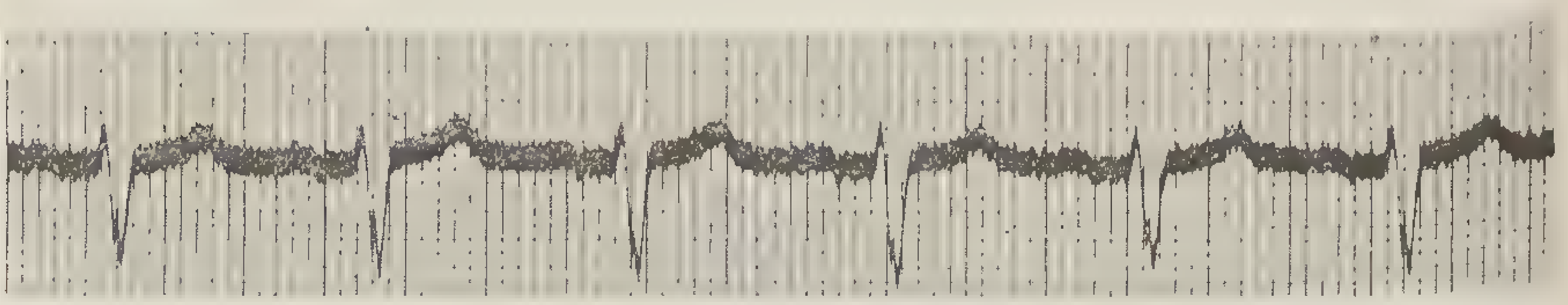


Fig. 19.
C. D. G. — *Insuff. aortae.* — Dérivation de la main gauche au pied gauche.

dépend à un haut degré de la nature et de l'intensité de la compensation qui s'établit, ainsi que de l'état plus ou moins maladif du muscle cardiaque lui-même. Dans ce cas particulier, on doit d'ailleurs comparer encore le degré de l'insuffisance avec la grandeur des autres défauts que présente la valvule mitrale. Ce n'est que par des recherches étendues que l'on pourra mettre en lumière la pleine signification de l'électrocardiogramme.

Comme pendant à l'insuffisance mitrale de la fig. 17, les figg. 18 et 19 montrent les télécardiogrammes de deux malades atteints d'insuffisance de la valvule de l'aorte. Le courant provenait de nouveau de la

main gauche et du pied gauche, et les courbes sont à un certain point de vue l'inverse de celle fournie par la malade à insuffisance mitrale: la grande pointe au commencement de la systole ventriculaire est tournée vers le bas.

Comme une insuffisance mitrale provoque surtout une hypertrophie du cœur droit et une insuffisance aortique une hypertrophie du cœur gauche, il est naturel de présumer que l'hypertrophie de première espèce est accompagnée du développement d'une pointe *R* dirigée vers le haut, tandis que l'hypertrophie de deuxième espèce pourrait être la cause de la formation d'une pointe *R* dirigée vers le bas. J'ajouterai toutefois expressément que dans ces considérations nous avons uniquement en

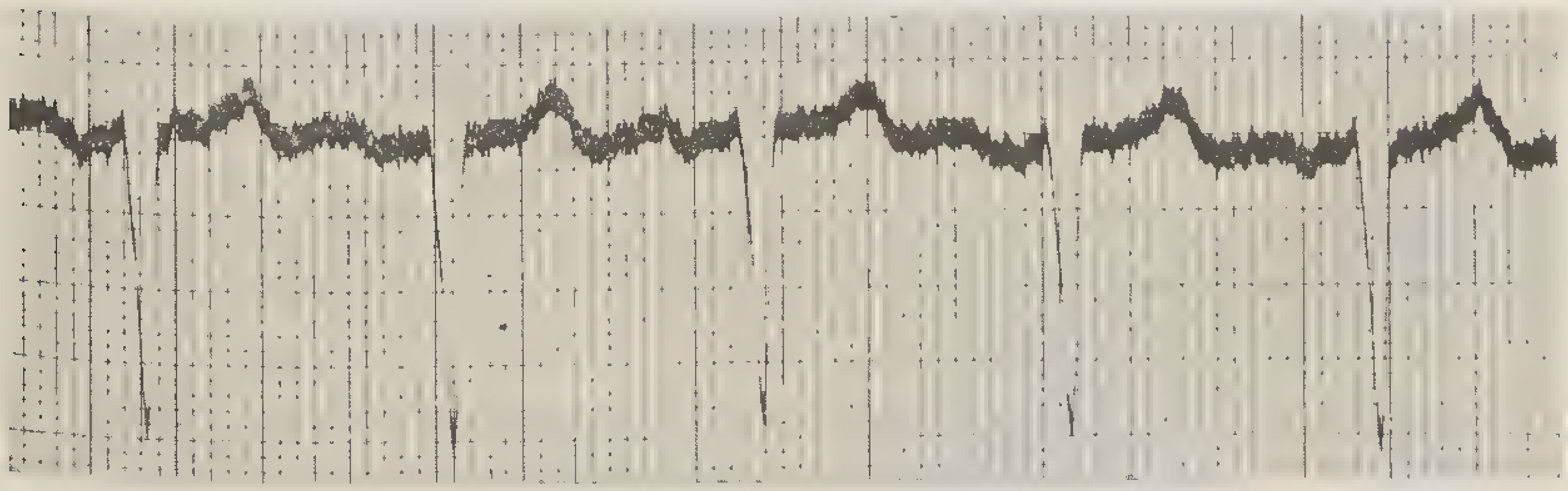


Fig. 20.

J. v. V. — *Hypertr. cord. sin.* — Dérivation de la main gauche au pied gauche.

vue les électrocardiogrammes obtenus par un raccordement de la main gauche et du pied gauche.

Or, cette prévision est confirmée par la fig. 20, obtenue avec un malade atteint d'artériosclérose et présentant une très forte hypertrophie du cœur gauche. Ici encore la communication a été établie entre la main gauche et le pied gauche. Le sommet *R*, dirigé vers le bas, correspond à une différence de potentiel de 2 millivolts environ.

La fig. 21 reproduit le télécardiogramme d'un malade souffrant d'une sténose mitrale, mais sans insuffisance; le courant a été pris de la même façon que chez les quatre sujets précédents, c. à d. à la main et au pied gauches. J'attire spécialement l'attention sur la forme tout à fait caractéristique de la systole des oreillettes, nettement renforcée et séparée en trois ou quatre temps bien distincts.

Ce renforcement et cette prolongation de la systole auriculaire est évidemment liée étroitement à l'existence de la sténose mitrale. L'entrave mise au courant sanguin par cette sténose a une influence compensatrice

sur la contraction des oreillettes. On n'a jamais pu, à ma connaissance, indiquer d'aucune manière jusqu'ici cette modification dans l'oreillette gauche, la seule qui vienne en ligne de compte; la méthode d'enregistration des pulsations veineuses, qui peut rendre de si grands services dans l'examen de l'oreillette droite, n'est absolument d'aucun usage pour

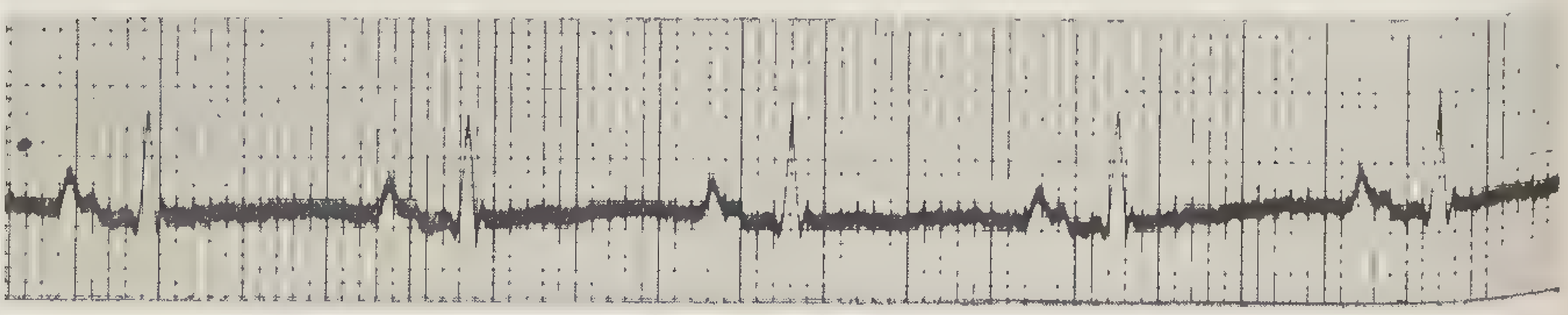


Fig. 21.

v. d. A. — *Stenosis mitralis.* — Dérivation de la main gauche au pied gauche.

les veines pulmonaires de l'homme, par suite d'obstacles anatomiques insurmontables.

Chez une deuxième malade atteinte de sténose mitrale, que nous avons eu l'occasion d'examiner, le sommet *P* correspondant à la contraction des oreillettes était moins allongé il est vrai, mais était énormement surélevé, ainsi qu'on peut le voir dans la fig. 22. Ici le courant

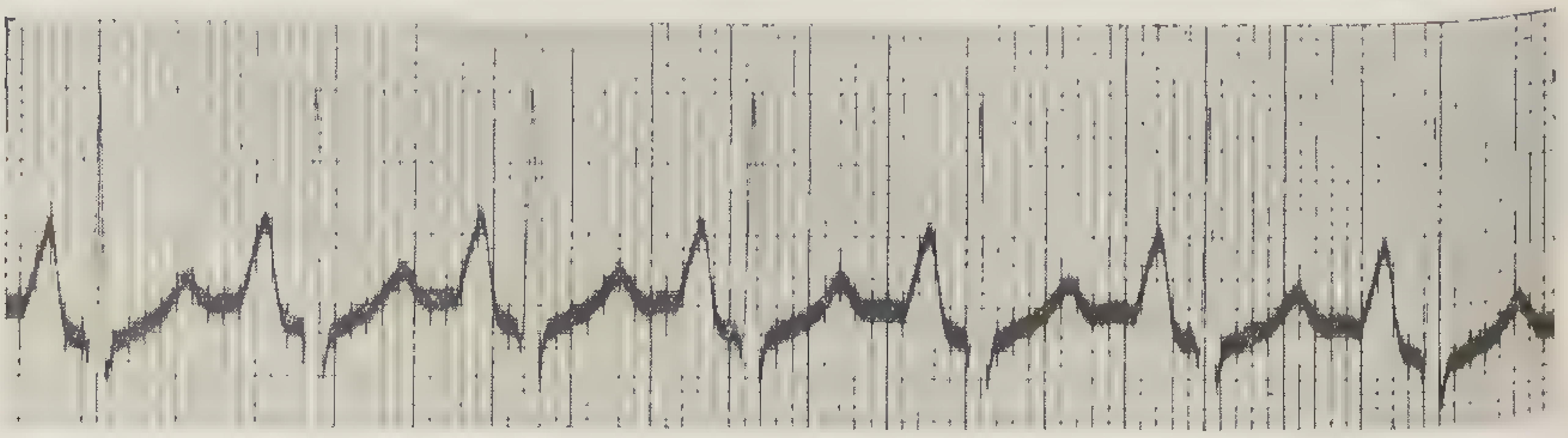


Fig. 22.

G. d. R. — *Stenosis mitralis.* — Dérivation de la main droite au pied gauche.

a été conduit de la main droite au pied gauche. En comparant ce sommet avec un sommet normal, tel que le représentent p. ex. les figg. 7 et 8, l'anomalie due à la sténose mitrale saute aux yeux.

J'ai reproduit dans la fig. 23 un télécardiogramme fort remarquable, obtenu chez un malade atteint d'une dégénerescence du cœur (myodegeneratio cordis); le courant est dérivé de la main droite au pied gauche. On y constate qu'au sommet *T*, qui est le dernier dans tous

les autres électrocardiogrammes, il en succède encore un autre. Ce sommet, que nous indiquerons par *U*, n'est égalisé que 0,5 sec. à peu près après le commencement de la systole; ce qui prouve que dans ce cas pathologique la systole elle-même dure au moins 0,5 sec., et est donc caractérisée non seulement par une contraction irrégulière, mais encore par une durée extraordinairement longue.

La fig. 24 (dérivation de la main gauche au pied gauche) reproduit

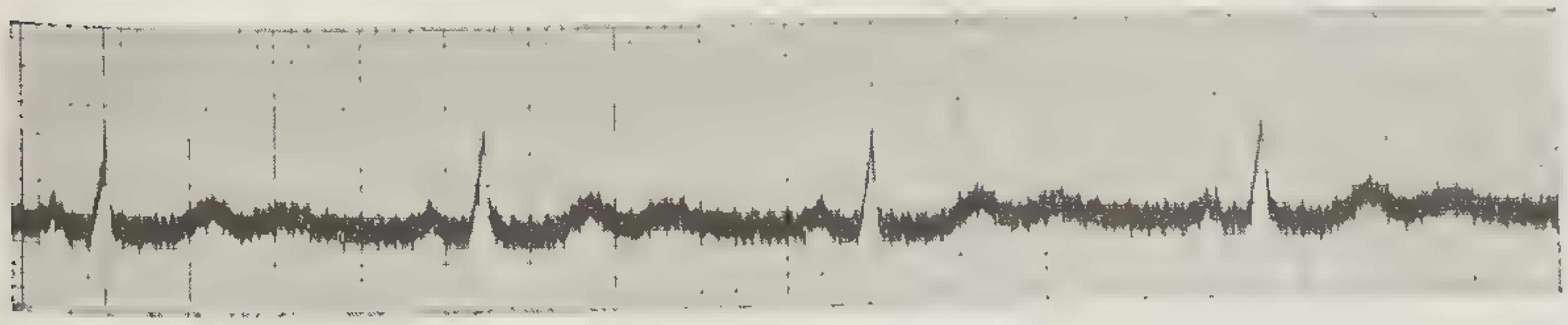


Fig. 23.
A. v. Y. — *Myodegeneratio cordis.* — Dérivation de la main droite au pied gauche.

le télécardiogramme d'un malade présentant une affection cardiaque congénitale, difficile à analyser dans tous ses détails. Dans le sommet dirigé vers le haut on constate un crochet que l'on n'observe pas dans un électrocardiogramme normal.

On observe des modifications remarquables de la forme de la courbe dans les troubles du fonctionnement du cœur résultant d'un sport immodéré, et un grand nombre d'autres circonstances pathologiques

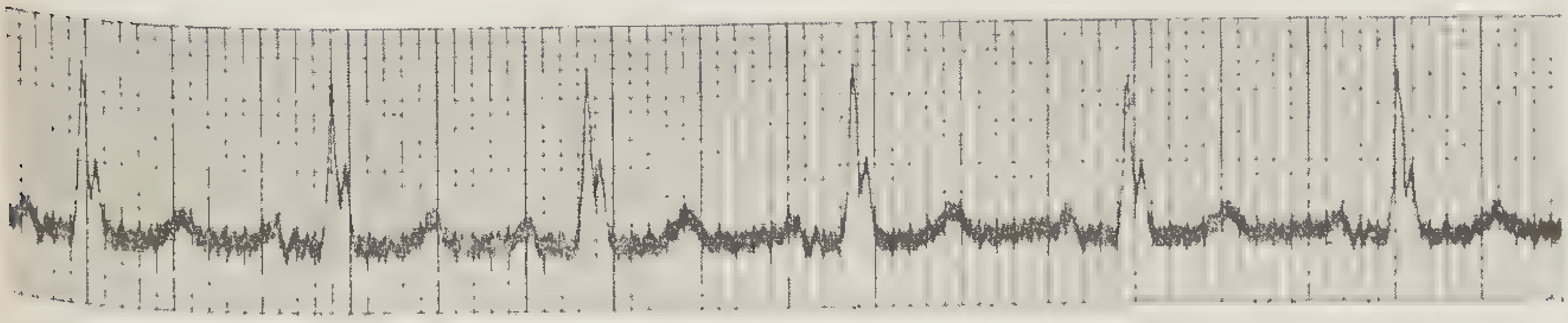


Fig. 24.
Ch. N. — *Vitium cordis congenitale.* — Dérivation de la main gauche au pied gauche.

encore, qu'il serait trop long de mentionner ici, font sentir leur influence.

Dans ces recherches nous ne devons pas oublier qu'il peut se présenter des anomalies dans la situation du cœur, qui peuvent modifier la forme de l'électrocardiogramme sans que pour cela le fonctionnement du cœur soit lui-même anormal. Or, comme c'est précisément le mode de fonctionnement de cet organe que nous voulons déduire de l'électrocardiogramme, il est nécessaire que notre jugement soit rendu indépen-

dant de l'influence que sa situation exerce sur la courbe. Voilà pourquoi il est nécessaire d'examiner pour chaque sujet les courbes obtenues par différents modes de dérivation. En pratique nous avons toujours appliqué les trois modes dont il a été question plus haut.

Qu'il me soit permis maintenant d'attirer l'attention sur un phénomène, que nous avons observé dans le cours de nos recherches et qui a causé quelque surprise.

C'est un fait bien connu que, chez une personne présentant un pouls régulier, le rhythme des pulsations peut être soudainement interrompu, en ce sens que de temps en temps une pulsation manque dans la série

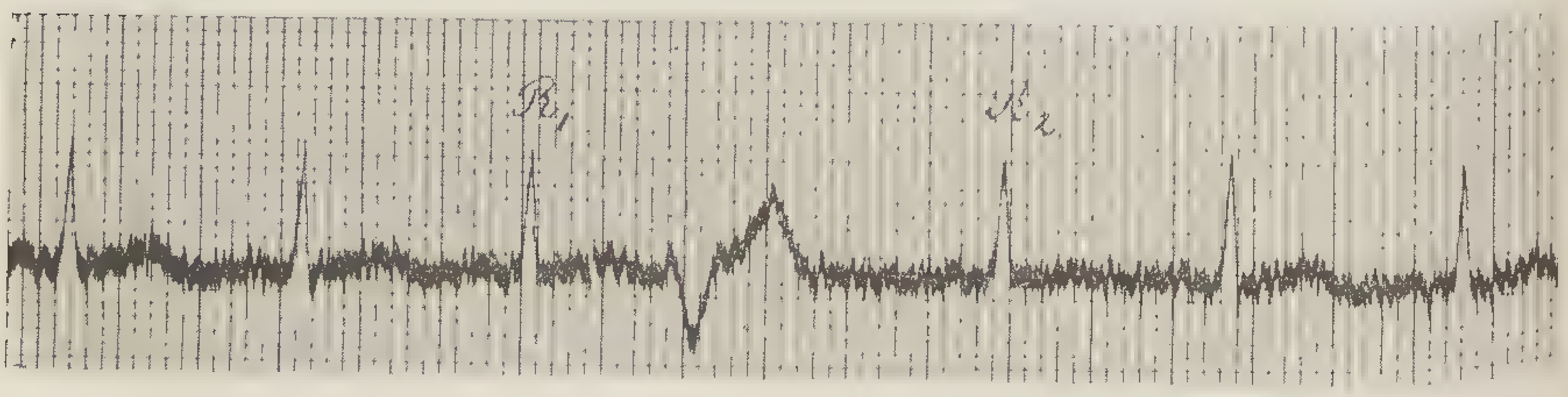


Fig. 25.

D. H. — *Convalescent du typhus.* — Dérivation de la main droite à la main gauche.

régulière des pulsations. Ces intermittences du pouls s'observent surtout chez des personnes qui ont été atteintes d'une maladie épuisant les forces du malade, comme le typhus. On s'attendrait à observer qu'au moment d'une intermittence du pouls l'électrocardiogramme est fortement affaibli ou fait même complètement défaut. Il est donc bien remarquable qu'au moment d'une intermittence il se développe précisément un courant relativement fort, souvent plus intense encore que celui de l'électrocardiogramme ordinaire.

La fig. 25 reproduit le télécardiogramme d'une personne en convalescence du typhus. La courbe enregistrée est un peu tremblotante, mais pour le reste le pouls peut être regardé comme normal. D'ailleurs ce tremblement ne provient pas des courants électriques du coeur, mais de ceux des muscles du squelette, ainsi que je le prouverai à une autre occasion. A un certain endroit entre les pulsations R_1 et R_2, le rhythme est soudainement interrompu par l'apparition d'un électrogramme atypique. Si le cœur s'était contracté normalement entre les battements R_1 et R_2, rien n'aurait manqué à la régularité du fonctionnement

du cœur. Mais la pulsation normale entre R_1 et R_2 fait défaut et à sa place nous voyons apparaître la courbe atypique.

Dans notre laboratoire nous avons enregistré simultanément le pouls et l'électrocardiogramme d'une personne qui avait eu le typhus deux années auparavant. On constate sur le photogramme de la fig. 26 que le pouls, assez régulier au demeurant, est subitement absent, peu après que s'est manifesté un électrogramme atypique.

Il est bien remarquable que ce dernier se présente un peu avant l'instant où l'on s'attendrait à observer l'électrocardiogramme normal;

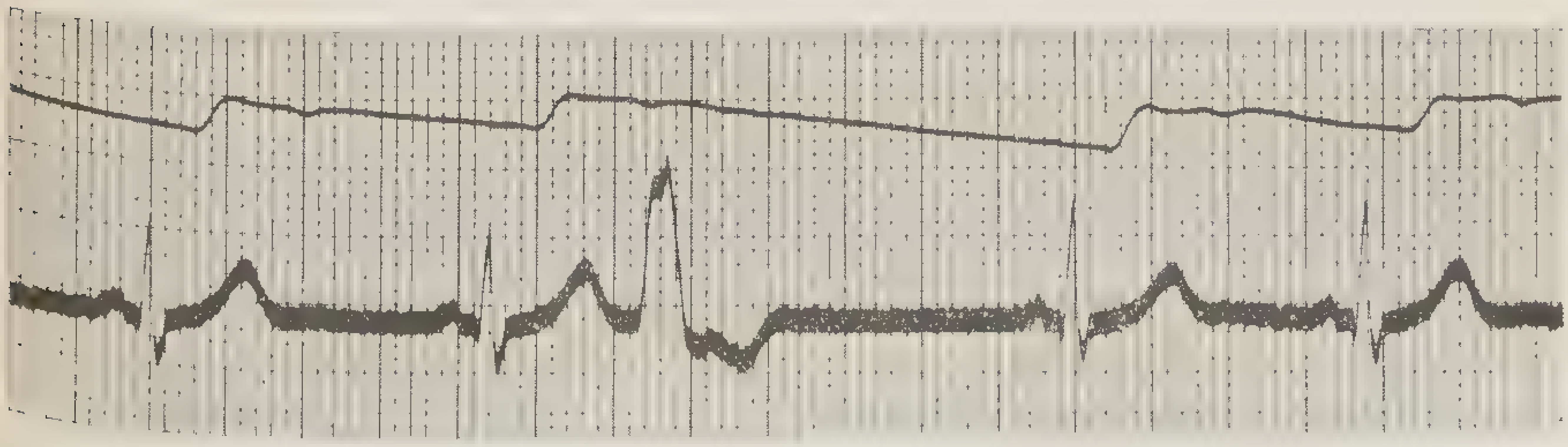


Fig. 26.
R. — *Intermittences.* — Dérivation de la main droite à la main gauche.

il y a donc lieu de considérer le processus, qui accompagne le phénomène électrique atypique, comme la cause de l'absence de la contraction normale du cœur. Le fonctionnement atypique du cœur consiste ici en une extra-systole, suivie d'une pause compensatrice.

Avec le convalescent de l'hôpital nous avons pu faire une observation frappante. En même temps que nous observions au laboratoire les écarts du galvanomètre, le clinicien, M. le Prof. Nolen, observait à l'hôpital le pouls du sujet. Chaque fois que nous constations au laboratoire un écart atypique, nous en avertissions par un court signal téléphonique le clinicien, qui constatait après chaque avertissement une intermittence du pouls.

Comme à l'examen attentatif du pouls on ne peut constater l'intermittence qu'à la fin de l'instant où la pulsation aurait dû se produire, tandis que l'écart atypique du galvanomètre apparaît déjà dans une phase antérieure, comme on s'en aperçoit en inspectant le photogramme, le galvanomètre permet de prédire les intermittences du pouls. Aussi pouvions nous, à la grande surprise de M. Nolen, l'avertir téléphoniquement un instant d'avance quand il allait constater une intermittence du pouls.

Il arrive parfois qu'il se manifeste avec un électrogramme atypique un pouls négatif, comme on peut le voir dans le photogramme 27 suivant. Ce fait ne doit pas nous étonner, puisque l'électrogramme atypique est l'expression d'une contraction atypique du cœur et qu'en général une telle contraction pourrait bien produire une pareille irrégularité dans l'onde artérielle.

Nous devons toutefois faire remarquer que le sphygmogramme de la figure a été obtenu en appliquant un tambour explorateur sur le cou du sujet dans la région de la carotide. Bien que cela me paraisse peu probable, il n'est pas impossible pourtant qu'une modification du cou-

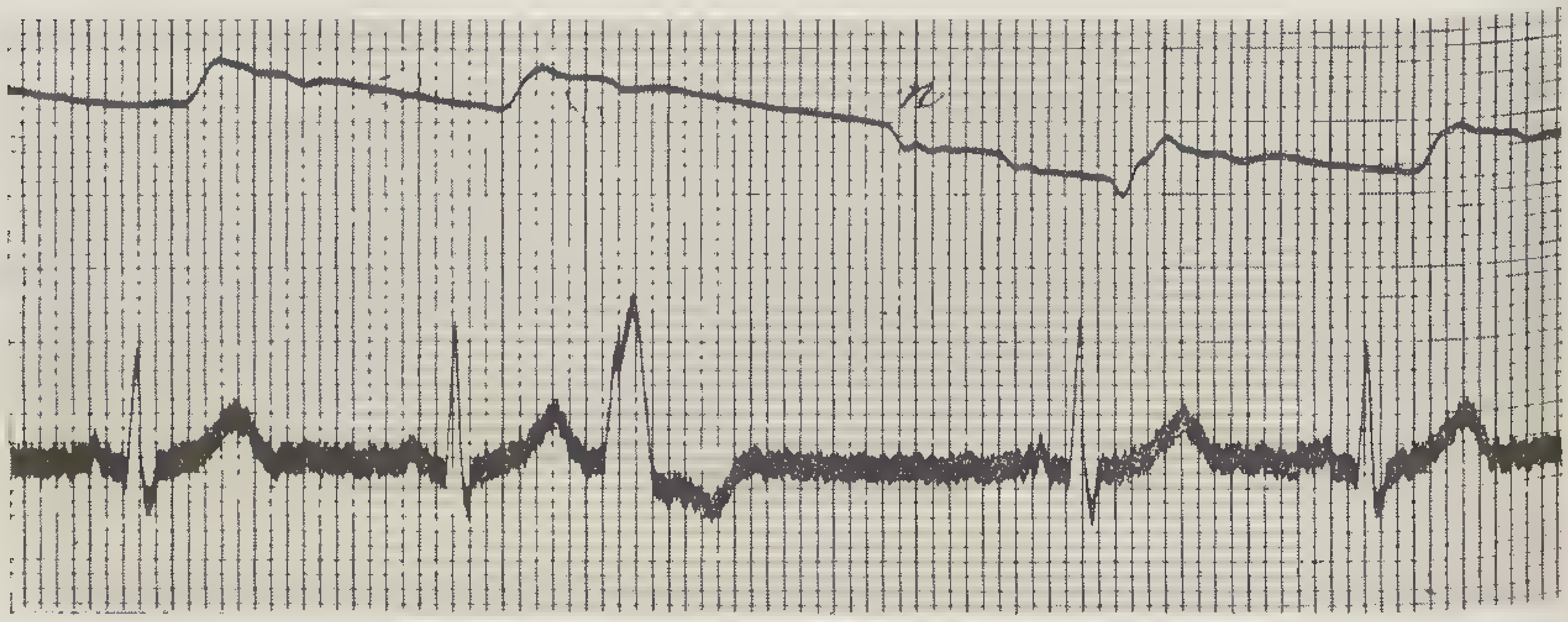


Fig. 27.
R. — *Intermittences.* — Dérivation de la main droite à la main gauche.

rant sanguin dans la veine jugulaire ait eu une influence sur la forme de la courbe.

En ce moment, nos observations ne sont pas encore suffisantes pour permettre de donner, déjà dès à présent, une explication satisfaisante du phénomène; mais le phénomène lui-même est tellement frappant, que j'ai cru bien faire en ne le passant pas sous silence. La dépression que l'on observe en *n* n'est pas, du reste, produite par un mouvement fortuit et sans importance du crayon enregistreur; cela est prouvé par le fait qu'on l'observe à ce seul endroit dans toute une série de pulsations, tandis que dans une autre série on observe une dépression analogue, à peu près au même instant après la fin d'un autre électrogramme atypique. La différence de temps entre la fin de l'électrogramme et l'apparition du pouls négatif est de 0,32 sec. dans la fig. 27, tandis qu'elle est de 0,28 sec. dans le deuxième cas, figuré fig. 29. Ces intervalles, qui me paraissent très grands, semblent prouver qu'une con-

traction cardiaque atypique continue à exercer une influence pendant un temps relativement long.

Il arrive parfois qu'un électrogramme atypique ne se manifeste que fort tard, et alors on observe ce fait remarquable, que le rhythme du pouls n'est pour ainsi dire pas interrompu, voyez p. ex. fig. 28.

On sait depuis longtemps qu'il peut se présenter des contractions cardiaques sans pouls. On les a décrites sous le nom d'extra-systoles, c. à d. de systoles inopportunes, et on en a distingué qui avaient leur origine dans les oreillettes, dans le faisceau de His et dans les ventricules. On a parlé aussi de contractions frustranées, non accompagnées

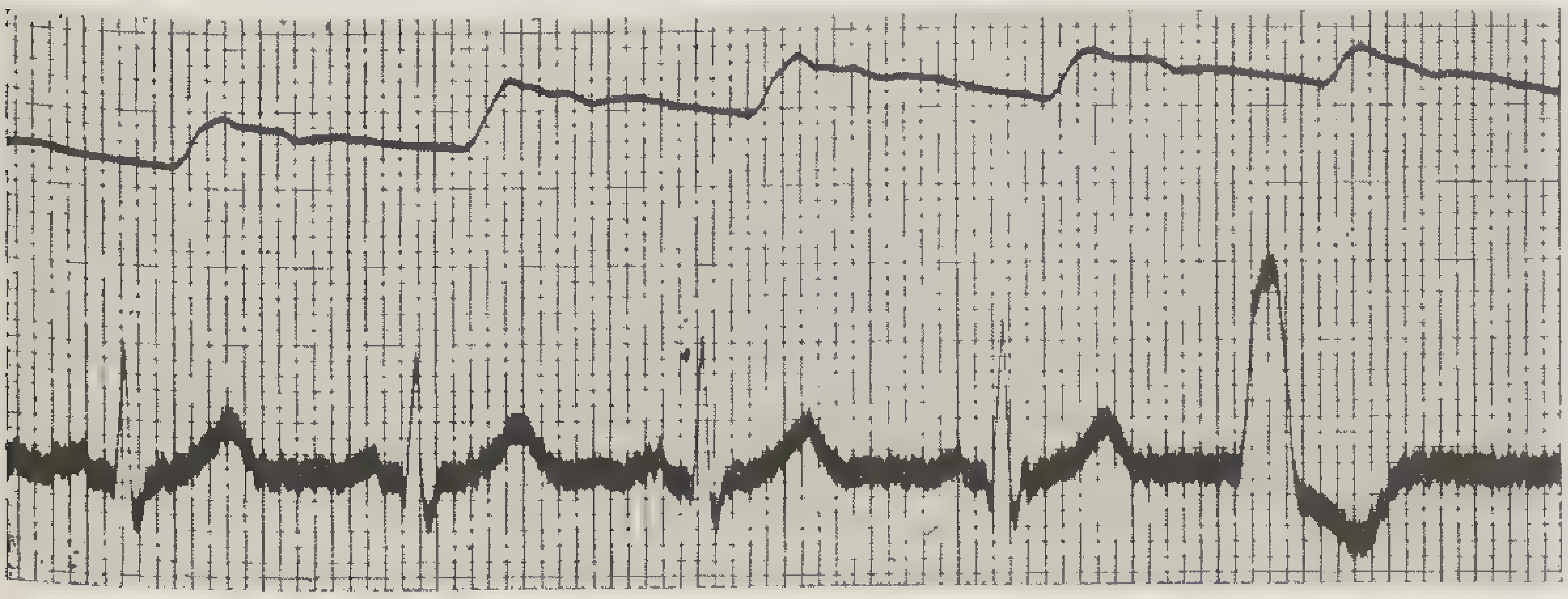


Fig. 28.

R. — *Intermittences.* — Dérivation de la main droite à la main gauche.

de pouls, parce que la systole serait incomplète et ne serait pas assez forte pour vaincre la pression dans l'aorte.

Mais dans toutes ces explications on a méconnu l'essence même du phénomène. Dans le cas de la fig. 28 on ne peut pas parler d'une extra-systole, pas plus que d'une systole frustranée, puisque la systole ne se manifeste pas à contretemps et que le pouls qu'elle produit est fortement accusé.

La cause du phénomène doit être cherchée dans la façon dont le cœur se contracte. L'onde de contraction est atypique, de sorte que nous avons le droit de parler d'une contraction cardiaque ou d'une systole atypiques. Celle-ci peut se produire à un moment indu, et alors on peut l'appeler évidemment une extra-systole; ou bien elle peut se produire sans être accompagnée d'un pouls, et alors on peut parler naturellement de contraction frustranée, mais on ne doit pas attacher à ces mots une signification plus grande. En décrivant les extra-systoles on s'est probable-

ment laissé induire en erreur par les phénomènes d'auscultation et par l'intensité du pouls, et on a cru que les contractions cardiaques devaient *toujours* être d'autant plus faibles qu'elles succédaient plus tôt à une systole antérieure.

Pourtant on constate qu'en réalité les contractions cardiaques atypiques qui se manifestent immédiatement après une systole diffèrent relativement peu de celles qui viennent après une pause normale ou à peu près. C'est ce que l'on reconnaît nettement quand on compare les figg. 26 et 27 d'une part avec la fig. 28 d'autre part. L'intervalle de temps entre la systole précédente, normale, et la contraction cardiaque atypique est d'environ 0,04 sec. dans les deux premières figures, tandis qu'il

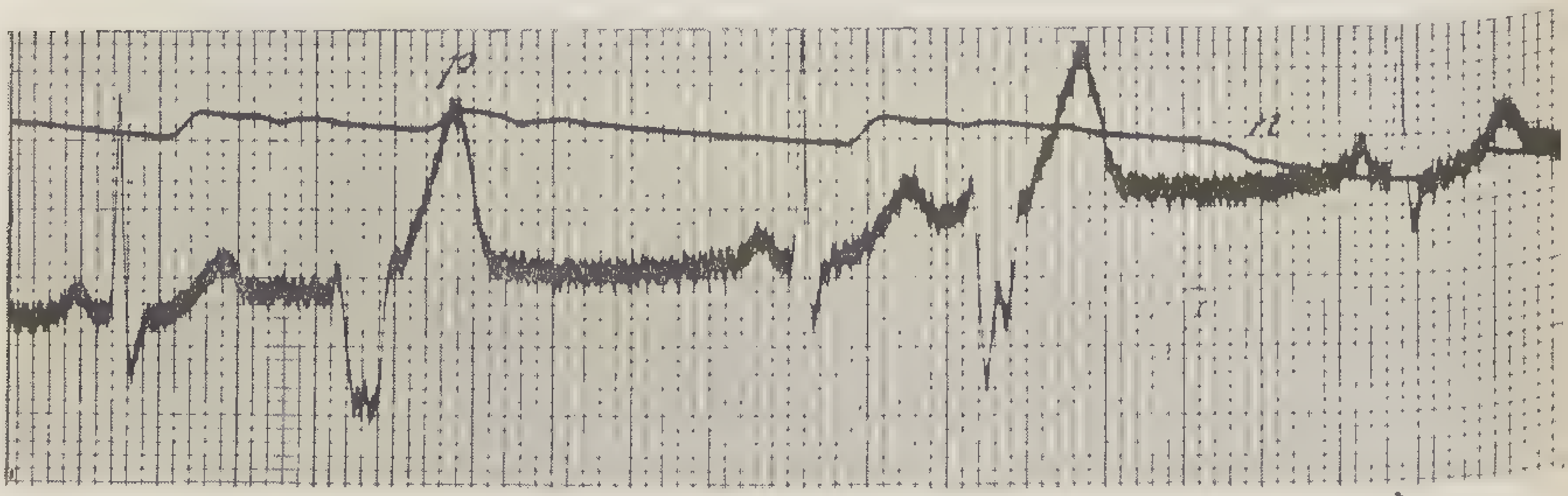


Fig. 29.

R. — *Intermittences.* — Dérivation de la main droite au pied gauche.

atteint 0,24 sec. dans la dernière, soit une valeur six fois plus grande, et cependant dans ce dernier cas les sommets de l'électrogramme ne sont pas beaucoup plus élevés.

Notre manière de voir est confirmée d'ailleurs par la fig. 29, qui fait voir l'électrogramme du même sujet, mais pour une dérivation du courant de la main droite vers le pied gauche. La première contraction atypique vient après un repos assez long, et développe une pulsation intense *p*, tandis que la deuxième contraction atypique succède presque immédiatement à une systole normale et est accompagnée d'un pouls négatif *n*.

Et cependant il n'y a qu'une différence insignifiante entre les deux électrogrammes atypiques.

J'ai à peine besoin de dire qu'il résulte de tout ceci que le cœur est déjà en état de se contracter fortement bientôt après la fin de la période réfractaire, et que ce phénomène est tout à fait en contradiction

avec quelques-unes des idées courantes au sujet du fonctionnement du cœur.

Il est plus que probable que nos contractions cardiaques atypiques donnent aussi l'explication des phénomènes, que l'on a décrits sous les noms de bigéminie du cœur, hémisystolie et systolie alternante et dont les explications plus ou moins subtiles que l'on en a données jusqu'ici doivent être rejetées pour la plupart [1]).

On voit dans la fig. 30 le télécardiogramme d'une personne chez

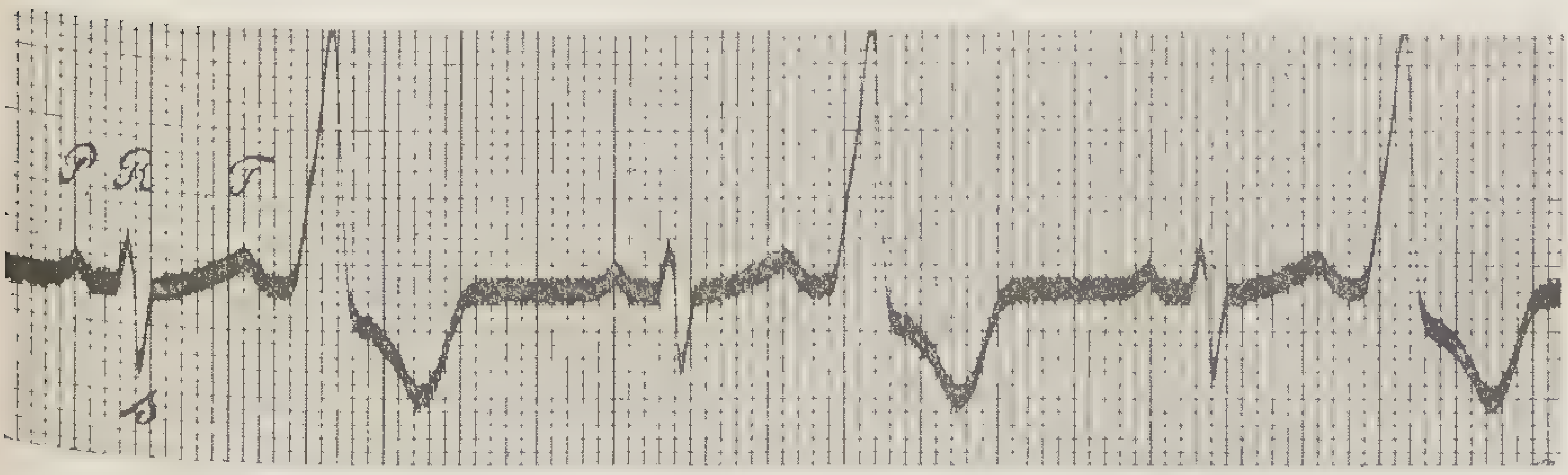


Fig. 30.

S. K. — *Bigéminie du cœur.* — Dérivation de la main droite au pied gauche. Absc. 1 mm. = 0,04 sec.; ord. 1 mm. = 2×10^{-4} volts.

laquelle on a constaté une bigéminie du cœur; il a d'ailleurs le „pouls lent permanent" typique. On constate chez lui 80 battements du cœur et seulement 40 pulsations par minute. Le photogramme a été obtenu

[1]) Que surtout on ne croie pas, à la suite des considérations précédentes, que je veuille méconnaître en aucune façon les mérites d'un grand nombre de cliniciens, qui ont entrepris avant moi l'étude des mêmes questions en se servant de la méthode d'enregistration mécanique. Puisque je parle à présent du télécardiogramme, ce n'est pas le moment de parler de la bibliographie, fort étendue, relative au mécanisme et à l'innervation du fonctionnement du coeur dans son ensemble. Qu'il me soit permis cependant de faire une exception en faveur des études remarquables: „The study of the pulse" etc., Edinburgh 1902, d'un anglais, M. James Mackenzie, et de notre clinicien de Groningue, M. le Prof. Wenckebach: „Die Arhytmie als Ausdruck" etc. Leipzig 1903.

Qu'il me soit permis aussi d'exprimer comme mon opinion personnelle qu'à l'aide des méthodes d'investigation mécaniques on n'a pas été capable, même avec la plus grande perspicacité, d'établir avec certitude la nature et l'essence des contractions cardiaques atypiques. Et en ce sens les méthodes d'investigation électriques nous ont réellement permis de faire un pas en avant.

en dérivant le courant de la main droite au pied gauche; 1 mm. en abscisse correspond, comme d'habitude, à 0,04 sec.; mais, avec la sensibilité ordinaire du galvanomètre, les mouvements de l'image de la corde avaient une telle amplitude, que cette image quittait les bornes de la plaque photographique. Voilà pourquoi nous avons, par exception, donné à la corde une tension plus forte, de telle sorte que 1 mm. en ordonnée correspond à 2×10^{-4} volts, c. à d. au double de la valeur ordinaire.

Avec la dérivation employée ici, l'électrocardiogramme normal ne donne lieu à aucune remarque particulière. On voit un sommet bien net *P*, provenant de la contraction des oreillettes; des sommets ventriculaires le premier *Q* est absent et le troisième *S* est fortement développé. Or à chaque courbe normale succède immédiatement un électrogramme atypique, avec un sommet très élevé, dirigé vers le haut, qui correspond à une différence de potentiel d'environ 4 millivolts [1]).

Parfois on constatait chez le sujet une série de systoles normales, interrompues de temps en temps par une contraction atypique du cœur. Une autre fois nous avons pu constater une série de trois contractions atypiques successives, absolument identiques; enfin nous avons pu reconnaître aussi deux formes différentes de contractions atypiques.

Je craindrais d'entrer dans trop de détails si je m'attardais à la considération de ces phénomènes. Cependant, avant de quitter les contractions cardiaques atypiques, je désirerais faire à leur propos deux remarques.

D'abord, leur existence est beaucoup plus générale qu'on ne serait tenté de l'admettre. Le plus souvent on ne songera à l'existence de contractions cardiaques atypiques chez un malade que quand on aura observé chez lui des intermittences du pouls. Mais, dans les cas où les contractions du cœur sont inégales et irrégulières, il est difficile de distinguer les diverses causes de cette irrégularité et il est presque impossible de constater au toucher une intermittence du pouls.

C'est ainsi qu'il put arriver que chez un sujet dont le pouls, inégal et irrégulier, donnait 150 pulsations par minute, on ne crut pas à l'existence

[1]) Dans la dissertation de M. le Dr. GOTELING VINNIS, Leyden 1905, on trouve le cardiogramme mécanique du même sujet. On voit par les courbes publiées par M. VINNIS que la pulsation du coeur est redoublée. La seconde partie, régulièrement répétée, d'une courbe est tantôt de même grandeur, tantôt un peu plus petite que la première.

de contractions cardiaques atypiques, et que le galvanomètre donna la preuve du contraire; la fig. 31 peut servir d'exemple.

La deuxième remarque que je voudrais faire concerne le rapport entre la façon dont le cœur se contracte et la forme du pouls artériel. Quelques physiologistes ont prétendu que certains sommets du sphygmogramme artériel provenaient d'irrégularités dans la contraction du muscle cardiaque au moment de la systole, et quelques cliniciens ont, de leur côté, défendu une pareille manière de voir dans l'explication d'un pouls lent anacrote. Or, l'exactitude de ces assertions ne saurait être mieux contrôlée qu'au moyen de l'électrocardiogramme;

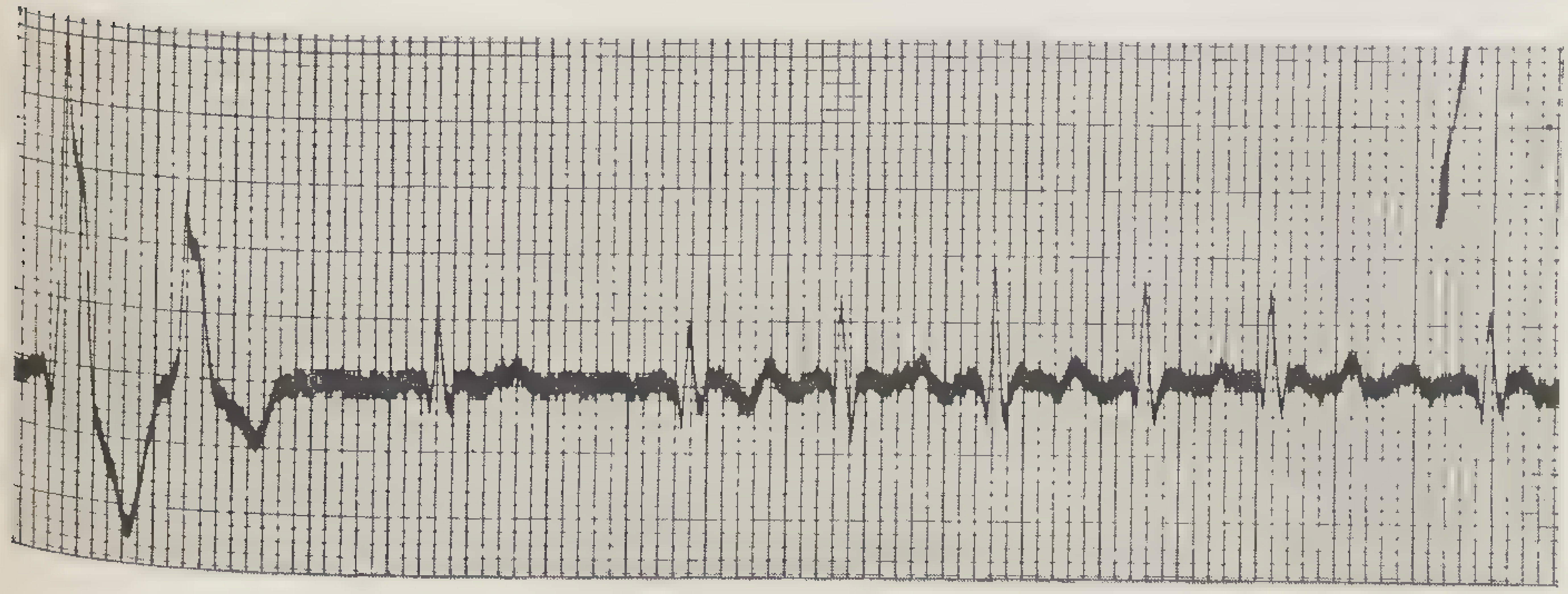


Fig. 31.
H. v. W. — *Pulsus inaequalis et irregularis.* — Dérivation de la main gauche au pied gauche.

mais les observations que nous avons faites dans ce but sont encore trop peu nombreuses pour que la question puisse être considérée comme définitivement résolue.

Pour finir cet examen des télécardiogrammes, je donnerai encore quelques considérations sur le rapport qui existe entre les systoles des oreillettes et des ventricules. Nous savons que dans la plupart des cas ce rapport est très intime, de sorte que normalement toute systole ventriculaire est précédée d'une systole auriculaire et qu'inversement cette dernière est toujours suivie d'une systole des ventricules. Dans ces conditions il n'est pas sans importance de mesurer exactement l'intervalle entre l'action des oreillettes et celle des ventricules.

Si l'on se propose de faire cette détermination par enregistration mécanique, on doit tracer simultanément le pouls d'une artère et celui

d'une veine, ce qui donne souvent des difficultés; l'électrocardiogramme, au contraire, nous permet d'atteindre aisément le but avec toute la précision désirable. Je n'ai qu'à renvoyer à la fig. 9, où 1 mm. en abscisse représente 0,01 sec. On y constate qu'il s'écoule 0,175 sec. entre le commencement de la systole des oreillettes et le commencement de la systole des ventricules, tandis qu'il y a un intervalle de 0,055 sec. entre la fin de la systole des oreillettes et le commencement de la systole des ventricules. L'électrocardiogramme d'une autre personne, enregistré dans les mêmes conditions et représenté fig. 10, fournit des intervalles beaucoup plus petits, respectivement de 0,13 et 0,035 sec.

D'après M. MACKENZIE on peut dire qu'il y a retard dans le rapport entre les deux sections du cœur, du moment que l'intervalle $A_s - V_s$ dépasse 0,2 sec., et dans ces conditions certains médicaments, tels que la digitale très renommée et souvent employée, sont dangereux. Il ne serait pas difficile de se servir de l'électrocardiogramme pour poursuivre pas à pas l'influence de divers médicaments sur la grandeur de l'intervalle en question. Et ce que je dis ici d'un examen de l'intervalle $A_s - V_s$ s'applique aussi, en général, à tout examen quantitatif de la fonction cardiaque. Le système de coordonnées dans lequel nos courbes sont tracées facilite singulièrement de pareilles mesures.

Quand le pouls est fréquent il peut arriver que la contraction des oreillettes, dans chaque nouvelle révolution du cœur, succède si rapidement à la systole ventriculaire de la révolution précédente, que la pause cardiaque disparaît presque. Il se peut même que la systole ventriculaire et celle des oreillettes qui lui succède aient lieu en partie en même temps. Alors les tracés représentatifs de l'action de ces deux sections du cœur se recouvrent partiellement. Il y a chevauchement des systoles. Et quand la contraction de l'oreillette est tellement prématurée, que le muscle du ventricule est encore dans l'état latent de la systole précédente quand il est atteint par une nouvelle excitation, la succession régulière des actions des deux parties du cœur est troublée.

Ces considérations sont confirmées par les télécardiogrammes des figg. 31 et 32. Cette dernière figure a été obtenue chez un malade présentant une dextérocardie, produite par une exsudation pleurétique du côté gauche. Le pouls est assez régulier, tandis que sa fréquence est grande: environ 126 pulsations par minute. La pause du cœur fait complètement défaut. Tandis que partout ailleurs dans la figure on n'observe que

deux petites élévations entre deux sommets R successifs, il importe d'attirer l'attention sur la présence de *trois* élévations pareilles entre les sommets que j'ai indiqués par R_1 et R_2. L'élévation moyenne correspondant, selon toute probabilité, à une contraction des oreillettes qui n'a pas été suivie d'une contraction ventriculaire.

Remarquons encore que l'on trouve dans la fig. 31 une particularité analogue et que dans les deux figures 31 et 32 les contractions des ventricules présentent toutes espèces de petites irrégularités variables, qui n'existent pas chez les cœurs normaux.

La succession régulière des actions des oreillettes et des ventricules est également troublée quand il y a un obstacle à la transmission des

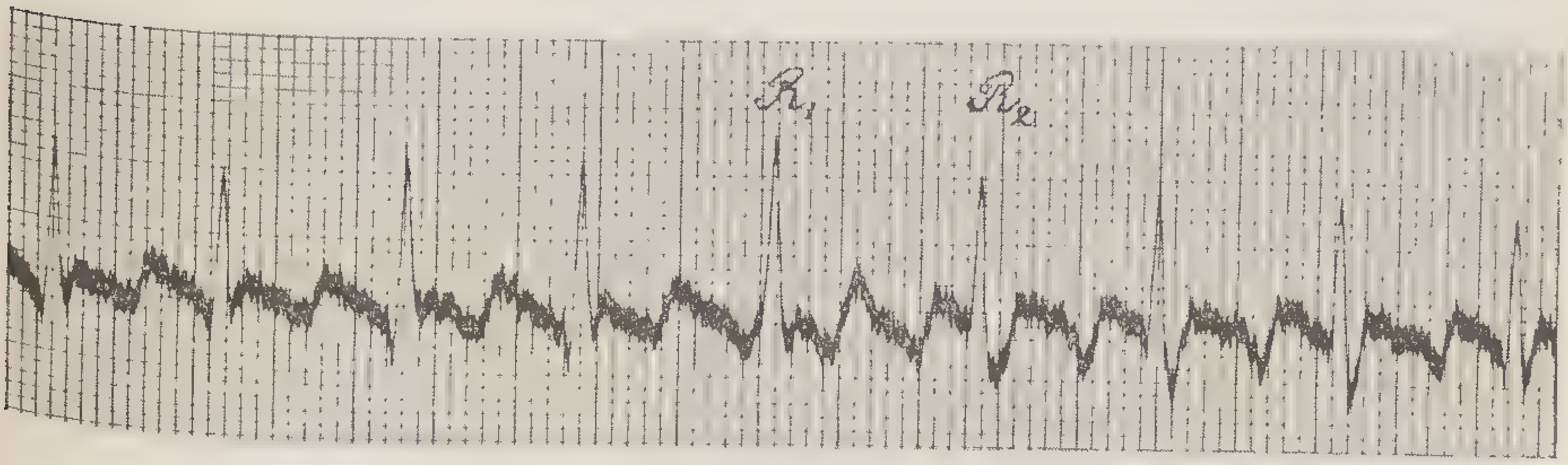


Fig. 32.
L. — *Dextérocardie par suite d'une pleurésie.* — Dérivation de la main gauche au pied gauche.

excitations entre les deux parties du cœur; il faut alors plus d'une contraction auriculaire pour provoquer une systole des ventricules (Herzblock).

Il se peut d'ailleurs que tout rapport entre la fonction des oreillettes et celle des ventricules ait cessé; alors les deux parties du cœur travaillent indépendamment l'une de l'autre, chacune avec son rhythme propre. Un tel état peut être provoqué dans le cœur des mammifères, quand on sectionne le faisceau de communication entre les oreillettes et les ventricules, qui a été découvert par M. W. His jun. et qui porte son nom; on doit avoir soin toutefois de ne pas mutiler le cœur assez profondément pour qu'il s'arrête. Cette expérience, qui a été décrite pour la première fois par M. His lui-même, a été répétée après lui avec succès par d'autres expérimentateurs, entre autres MM. Léon Fredericq et Max Humblet à Liège et H. E. Hering à Prague. Après la section dont il s'agit, — ou encore après l'écrasement du faisceau —, un cœur

de mammifère présente le phénomène remarquable d'une entière indépendance des systoles auriculaires et ventriculaires, ce qu'on nomme une *allorhythmie*.

Au moyen de l'électrocardiogramme on peut parfaitement bien faire voir l'état d'un cœur blocké et l'allorhythmie. La fig. 33 reproduit l'électrocardiogramme d'un chien, dans un état de narcose profonde par le chloroforme. Le courant a été conduit de la patte antérieure droite vers la patte postérieure gauche, et dans sa forme générale le tracé présente, comme on le reconnaît à la figure, une grande analogie avec celle d'un électrocardiogramme humain. J'ai indiqué par a_1, a_2

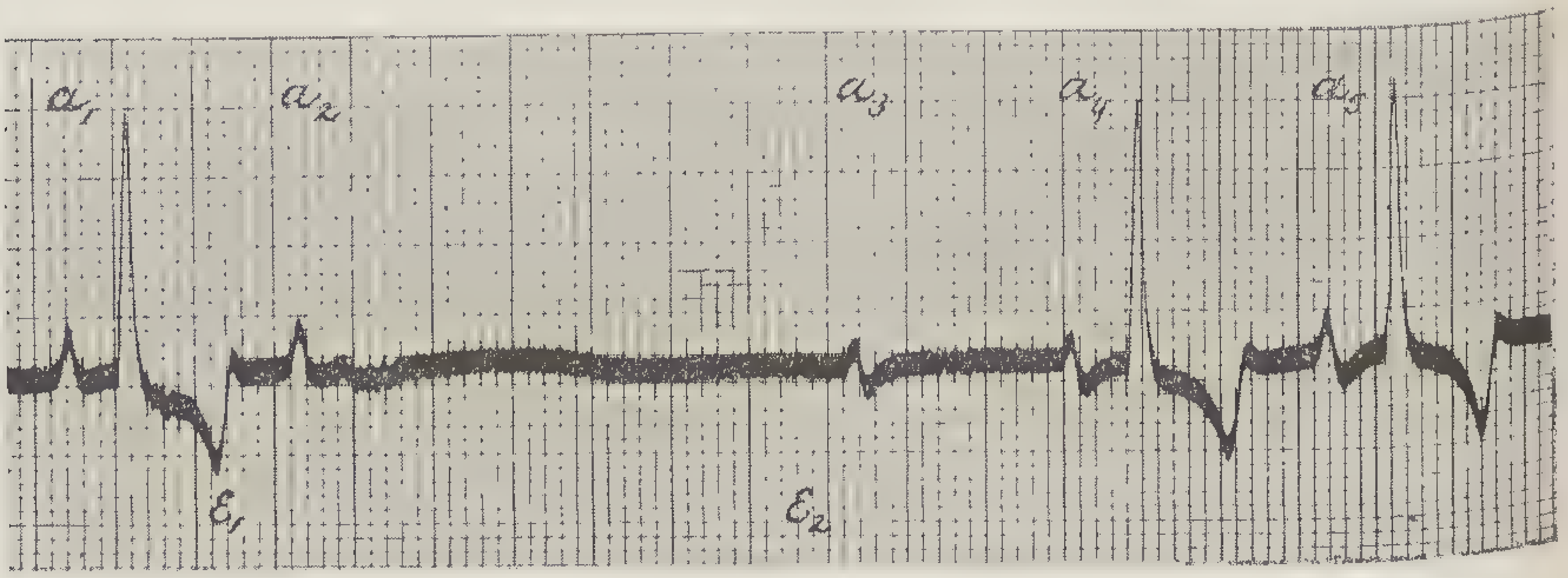


Fig. 33.

Chien. — *Excitation du nerf vague. Block du cœur.* — Dérivation de la patte antérieure droite à la patte postérieure gauche.

etc. les sommets des oreillettes et nous remarquons que le dernier sommet des ventricules T, qui est dirigé vers le haut dans la plupart des électrocardiogrammes humains, est dirigé ici vers le bas.

Entre E_1 et E_2 le bout périphérique du nerf vague droit a été excité. Après le commencement de cette excitation, la systole du cœur, déjà commencée, s'est achevée, puis il est venu encore une systole des oreillettes en a_2, après quoi le cœur est resté en repos jusqu'à la fin de l'excitation.

Quand l'excitation à pris fin, il s'est manifesté en a_3 la première contraction auriculaire à laquelle ne succède pas de systole ventriculaire: à ce moment se présente donc un „block". Ce n'est qu'en a_4 que ce „block" est levé et que le rapport entre la systole des oreillettes et celle des ventricules se rétablit complètement.

Quand la narcose est plus profonde encore, et que l'excitation du

nerf vague est encore plus forte, le „block" du cœur s'accentue encore. On observe alors, après une longue pause produite par l'excitation du nerf vague, un certain nombre de contractions auriculaires successives, précédant la première systole ventriculaire qui se développe. C'est ce que montre la fig. 34 suivante, obtenue avec un autre chien, profondément narcotisé; le courant est également dirigé de la patte droite de devant vers la patte postérieure gauche.

On voit sur la figure les oscillations des courants électriques, qui commencent à se manifester après que l'excitation du nerf vague a occasionné un état de repos de 3 sec. Ce n'est que la cinquième contraction des oreillettes qui est suivie d'une systole ventriculaire.

Les deux dernières figures prouvent que la nature de la contraction

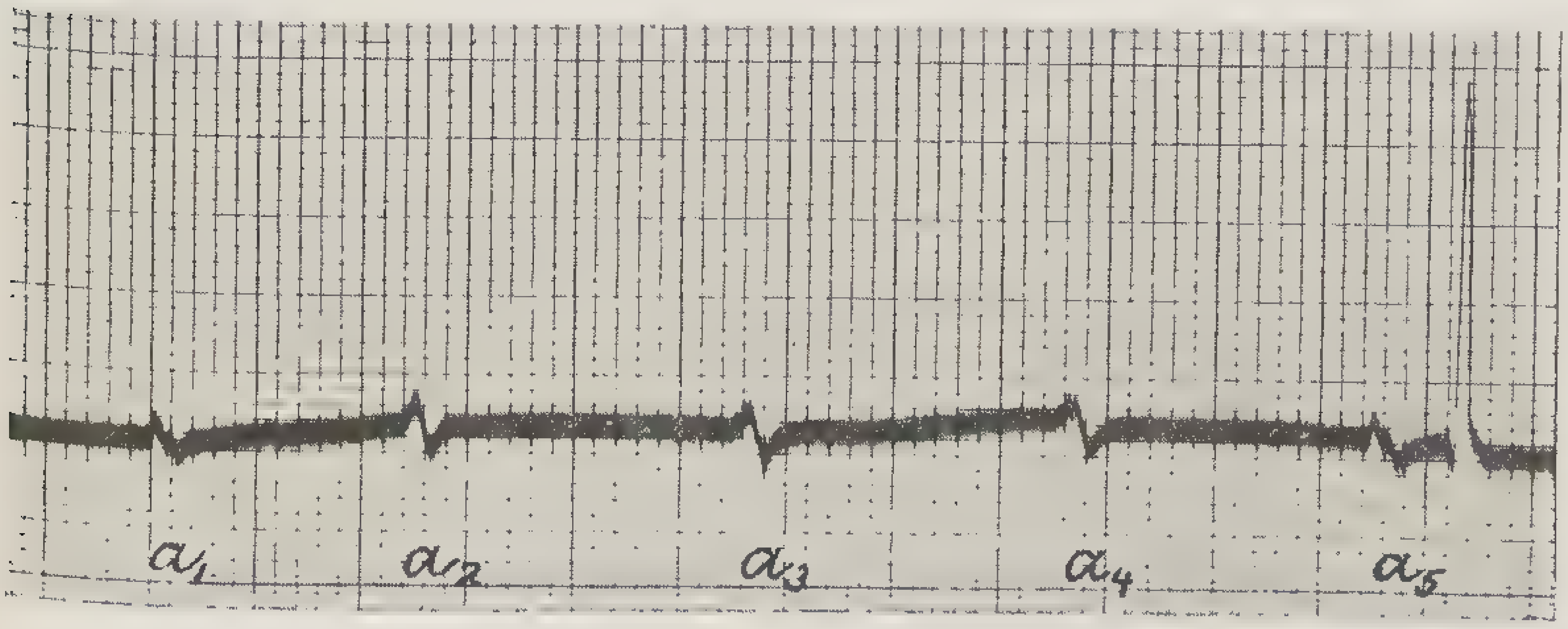


Fig. 34.

Chien. — *Excitation du nerf vague.* — Dérivation de la patte antérieure droite à la patte postérieure gauche.

auriculaire est modifiée par l'excitation du nerf vague, tandis qu'il n'y a pour ainsi dire aucune différence entre les systoles ventriculaires (fig. 33) avant et après l'excitation.

La fig. 1 de la planche II représente les électrocardiogrammes d'un troisième chien, chez lequel il n'y a plus aucun rapport entre les contractions des oreillettes et des ventricules, de sorte que le fonctionnement du cœur est absolument allorhythmique. Ici encore le courant a été pris à la patte antérieure droite et à la patte postérieure gauche. Les sommets auriculaires, que j'ai indiqués par les lettres a_1, a_2 etc., s'observent à des distances régulières, et il en est de même des sommets qui se rapportent aux systoles des ventricules; mais, tandis que la fréquence des systoles auriculaires est d'environ 55, celle des systoles des ventricules est d'environ 35 par minute.

Je compte traiter à une autre occasion, avec plus de détails, les phénomènes provoqués par l'excitation du nerf vague, et les circonstances dans lesquelles on peut produire chez le chien le „block" et l'allorhythmie du cœur. Revenons maintenant à l'électrocardiogramme de l'homme.

Dans quelques cas bien rares on peut observer chez des malades une allorhythmie complète du cœur. Nous avons eu l'occasion d'enregistrer le télécardiogramme d'une femme qui présentait ce phénomène; on le trouve dans les figg. 2 et 3 de la planche II; le courant était dirigé de la main droite vers le pied gauche.

La malade avait 29 pulsations par minute seulement. On voit que le rhythme des contractions auriculaires, indiquées par a_1, a_2 etc., est absolument indépendant du rhythme des contractions ventriculaires. Il y a environ 10 à 11 contractions auriculaires sur 4 ventriculaires, et, comme ce rapport ne peut être représenté par celui de deux nombres assez petits, les élévations provenant des oreillettes sont inégalement distribuées parmi celles dues aux ventricules, ou bien elles se confondent avec ces dernières en des points différents du tracé.

Il est généralement aisé de reconnaître une superposition des tracés auriculaires et ventriculaires. C'est ainsi qu'en a_5 et a_{10} (pl. II, fig. 2) on voit un sommet d'oreillettes entre les sommets *S* et *T* de la systole ventriculaire, tandis qu'aux points a_3 et a_8 de la même figure le sommet des oreillettes tombe sur la branche descendante du sommet *T*.

Dans le premier et le dernier électrocardiogramme de la fig. 3, pl. II, les superpositions sont remarquables. Dans le dernier électrocardiogramme de cette figure, le sommet des oreillettes coïncide exactement, en a_{10}, avec la pointe du sommet *T*, et de cette superposition résulte évidemment une élévation plus haute et plus aigue que le sommet *T* des autres électrocardiogrammes.

Dans la première systole ventriculaire de la figure, en a_1, le maximum de l'élévation auriculaire vient à peu près 0,04 sec. après la pointe du sommet *T*. Alors que l'élévation ventriculaire a déjà atteint son plus haut point et que commence sa période de descente, par laquelle l'image de la corde reviendrait vers la position d'équilibre, surgit la branche ascendante du sommet des oreillettes, qui tend à écarter de nouveau vers le haut l'image de la corde. Les deux effets se contrebalancent, avec ce résultat, qu'il se forme un plateau horizontal au lieu d'une pointe.

Il est à peine nécessaire de dire qu'à l'aide des télécardiogrammes le diagnostic du mal est très facile et ne laisse pas le moindre doute.

Mais quoique dans les figg. 2 et 3 de la planche II les contractions ventriculaires atypiques fassent complètement défaut, je ne puis pas passer sous silence que je les ai pu observer chez le même sujet, dans une autre série de télécardiogrammes, de sorte que l'écart que présente le fonctionnement de son cœur est plus compliqué qu'on ne serait peut-être tenté de l'admettre.

Dans une leçon de clinique, écrite d'une manière très intéressante, et publiée dans le „Nederlandsch Tijdschrift voor Geneeskunde", M. Pel présente un malade du même genre et insiste avec raison sur les difficultés que présente l'enregistration simultanée du mouvement du cœur et du pouls veineux. Et pourtant on ne pouvait pas encore se passer jusqu'ici de cette méthode d'investigation, quand il s'agissait d'établir le rapport entre les contractions des oreillettes et des ventricules. M. Pel dit que c'est „une opération qui demande beaucoup de temps et qui est fort subtile et délicate; elle soumet à une rude épreuve la patience des auditeurs", quand on la fait dans une leçon de clinique, „et son résultat est fort incertain."

Quand on essaie de remplacer le procédé de l'enregistration mécanique par l'examen aux rayons de Röntgen, il me semble qu'on ne saurait obtenir des résultats satisfaisants, aussi longtemps que l'on ne réussit pas à fixer sous forme d'images graphiques les mouvements passagers du cœur.

A propos des tracés obtenus par enregistration mécanique, M. Pel dit que leur mesure et leur analyse sont une source d'interprétations fausses, et il avance cette prédiction, quelque peu imprudente, „que nous ne serons jamais en état de nier, chez les malades, l'existence de contractions ventriculaires excessivement faibles."

Ces difficultés, tracées par M. Pel en des couleurs aussi vives, ne se présentent pas dans l'enregistration des télécardiogrammes; presque toutes les épreuves réussissent, sont obtenues en quelques minutes et fournissent un résultat absolument certain; la méthode n'exige pas une certaine habilité de la part de l'observateur, et elle unit, à une précision qui laisse peu à désirer, le grand avantage qu'elle permet de faire usage de mesures absolues. Cependant, si tels sont les arguments que l'on peut fournir en faveur des télécardiogrammes, nous ne devons pas rester aveugles pour les inconvénients de la méthode.

Les appareils avec lesquels on opère demandent une installation particulière et prennent beaucoup de place; comparés avec les cardiographes et sphygmographes ordinaires ils sont coûteux et compliqués; ils ne peuvent être maniés que par des assistants qui ont appris à s'en servir. Or, il ne serait peut être pas raisonnable d'exiger des assistants pour les cours de clinique, dont les études sont déjà si lourdes, des études techniques encore plus fortes qu'elles ne le sont en ce moment.

C'est donc dans un laboratoire de physiologie, où les appareils sont à leur place, que ce genre de travaux doit être effectué. Et là où il y a un lien, tant réel que figuré, entre ce laboratoire et l'hôpital, là où les circonstances sont favorables à la collaboration du physiologiste et du clinicien, — l'un et l'autre restant le maître sur son propre terrain, — là on pourra se servir avec succès, comme j'espère vous l'avoir prouvé, à côté des méthodes mécaniques ordinaires, des nouvelles méthodes de recherche par l'électricité.

Je suis arrivé ainsi au bout de ma conférence, et pour finir je désire exprimer toute ma gratitude à M. le Prof. BOSSCHA et la Société Hollandaise des Sciences, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches et pour l'appui qu'ils m'ont donné.

D'autres encore ont droit à mes remercîments: M. le Prof. NOLEN et ses assistants de l'Hôpital Académique, et non moins mes aides fidèles du laboratoire de physiologie: MM. K. F. L. VAN DER WOERD et H. J. W. MENS, et mes ex-assistants H. J. BOEVÉ, W. F. THEUNISSEN et C. L. DE JONGH, dont le précieux concours m'a permis de vous faire ces communications sur le télécardiogramme.

LES HORLOGES SYMPATHIQUES DE HUYGENS, LES PHÉNOMÈNES CONNEXES, ET LES OSCILLATIONS PRINCIPALES ET COMPOSÉES QUE PRÉSENTENT DEUX PENDULES FIXÉS À UN MÉCANISME À UN SEUL DEGRÉ DE LIBERTÉ,

PAR

D. J. KORTEWEG.

Introduction.

1. Quand en février 1665 Christiaan Huygens fut forcé de garder la chambre, par une légère indisposition de quelques jours, il put observer que deux horloges, qu'il avait récemment construites et qu'il avait installées l'une à côté de l'autre, à une distance de un à deux pieds, offraient une marche tellement concordante, que chaque fois que l'un des pendules atteignait sa plus grande élongation vers la gauche, l'autre présentait au même moment son plus grand écart vers la droite [1]). Et pourtant, quand les horloges étaient complètement isolées, l'une avançait par rapport à l'autre de cinq secondes par jour.

Au commencement, Huygens attribua cette „sympathie" des deux horloges à l'influence du mouvement provoqué dans l'air par le balancement des deux pendules; mais bientôt il découvrit la véritable cause,

[1]) „Ce qu'ayant fort admiré quelque temps"; écrit-il, „j'ay enfin trouvé que „cela arrivoit par une espèce de sympathie: en sorte que faisant battre les „pendules par des coups entremeslez; j'ai trouvé que dans une demieheure de „temps, elles se remettoient tousiours a la consonance, et la gardoient par apres „constamment, aussi longtemps que je les laissois aller. Je les ay ensuite éloig- „nées l'une de l'autre, en pendant l'une a un bout de la chambre et l'autre à „quinze pieds de là: et alors j'ay vu qu'en un jour il y avoit 5 secondes de „difference et que par consequent leur accord n'estoit venu auparavant, que de „quelque sympathie". *Journal des Sçavans du Lundy* 16 *Mars* 1665. *Œuvres de* Christiaan Huygens, Tome V, p. 244.

qui résidait dans une faible mobilité des deux chaises, sur les dos desquelles reposaient les deux bâtons auxquels les horloges étaient fixées [1]).

[2]) „J'ay ainsi trouvé que la cause de la sympathie.... ne provient pas du „mouvement de l'air mais du petit branslement, du quel estant tout a fait „insensible je ne m'estois par apperceu alors. Vous scaurez donc que nos 2 „horologes chacune attachée a un baston de 3 pouces en quarré, et long de „4 pieds estoient appuiées sur les 2 mesmes chaises, distantes de 3 pieds. Ce „qu'estant, et les chaises estant capables du moindre mouvement, je demonstre „que necessairement les pendules doivent arriver bientost à la consonance et „ne s'en departir apres, et que les coups doivent aller en se rencontrant et non „pas paralleles, comme l'experience desia l'avoit fait veoir. Estant venu a la dite „consonance les chaises ne se meuvent plus mais empeschent seulement les horologes „de s'écarter par ce qu'aussi tost qu'ils tachent a le faire ce petit mouvement les „remet comme auparavant". Lettre à MORAY du 6 mars 1665. *Œuvres*, T. V. p. 256. Voir aussi le *Journal des Sçavans du Lundy* 23 *Mars* 1665, *Oeuvres* T. V. p. 301, note (4), où HUYGENS révoque sa première explication pour donner la vraie; voir aussi son „*Horologium Oscillatorium*" où il expose ses observations et leur explication dans une des dernières pages de la „*Pars prima*".

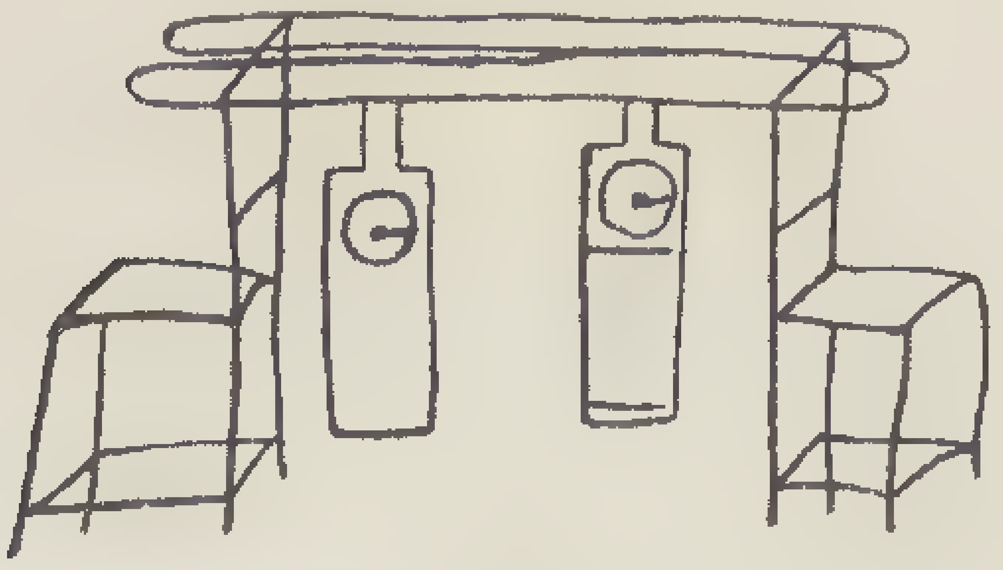


Fig. 1*a*.

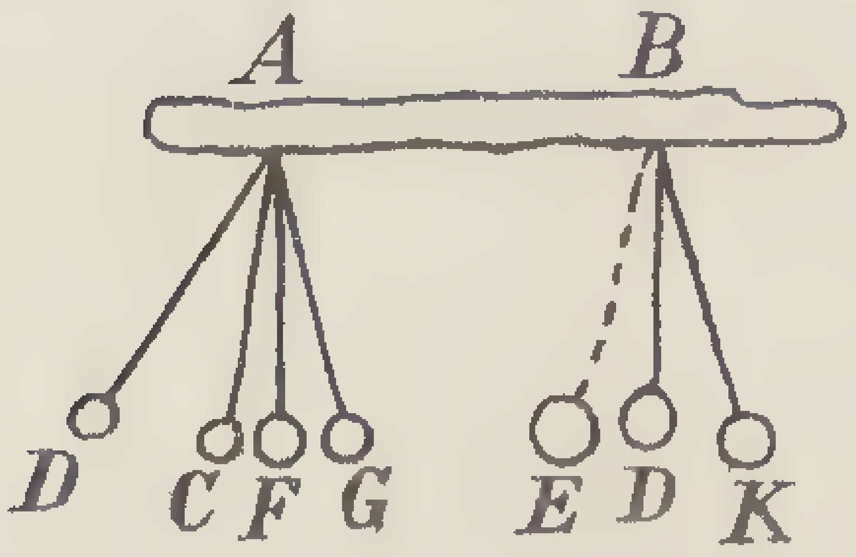


Fig. 1*b*.

On trouve d'ailleurs dans ses manuscripts un rapport encore plus détaillé de ses observations. J'y emprunte les figures ci-jointes et l'explication suivante que HUYGENS crut pouvoir donner du phénomène: „Utrique „horologio pro fulcro erant sedes duae qua„rum exiguus ac plane invisibilis motus „pendulorum agitatione exitatus sympa„thiae praedictae causa fuit, coegitque illa „ut adversis ictibus semper consonarent. „Unumquodque enim pendulum tunc cum „per cathetum transit maxima vi fulcra „secum trahit, unde si pendulum B sit in „BD catheto cum A tantum est in AC, „moveatur autem B sinistram versus et A dextram versus, punctum suspen„sionis A sinistram versus impellitur, unde acceleratur vibratio penduli A. Et „rursus B transiit ad BE quando A est in catheto AF, unde tunc dextrorsum „impellitur suspensio B, ideoque retardatur vibratio penduli B. Rursus B per„venit ad cathetum BD quando A est in AG, unde dextrorsum trahitur sus„pensio A, ideoque acceleratur vibratio penduli A. Rursus B est in BK, „quando A rediit ad cathetum AF, unde sinistrorsum trahitur suspensio B, „ac proinde retardatur vibratio penduli B. Atque ita cum retardetur semper „vibratio penduli B, acceleretur autem A, necesse est ut brevi adversis ictibus „consonent, hoc est ut simul ferantur A dextrorsum et B sinistrorsum, et

2. Bien que les observations de Huygens aient été publiées dans le *Journal des Sçavans* de 1665 et soient mentionnées en outre dans son „Horologium oscillatorium", elles paraissent être tombées dans l'oubli, jusqu'à ce qu' en 1739 John Ellicott découvrit des phénomènes connexes [1]). Ellicott observa tout d'abord, que de deux horloges, n°. 1 et n°. 2, placées de telle sorte qu'elles reposaient avec le dos contre un même barreau [2]), l'une, toujours le n°. 2, prenait le mouvement de l'autre, au point que le n°. 1 finissait par s'arrêter au bout d'un certain temps, même quand le n°. 2 était d'abord au repos et que le n°. 1 marchait seul. Il reconnut plus tard que l'influence réciproque était considérablement augmentée quand les parois des deux horloges étaient reliées par une tige de bois [3]). En donnant aux deux pendules un mouvement aussi considérable que possible, il réussit à maintenir la marche des *deux* horloges, l'une prenant et cédant alternativement une partie de son mouvement à l'autre, suivant une période d'autant plus longue que les marches des deux horloges isolées étaient plus concordantes [4]). Et

„contra. Neque tunc ab ea consonantia recedere possunt quia continuo eadem „de causa eodum rediguntur. Et tunc quidem absque ullo fere motu manere „fulcro manifestum est, sed si turbari vel minimum incipiat concordia, tunc „minimo motu fulcrorum restituitur, qui quidem motus sensibus percipi nequit, „ideoque errori causam dedisse mirandum non est."

Je donne cette explication pour ce qu'elle vaut. Huygens, qui ne l'a jamais publiée, n'en aura pas, je crois, lui-même été satisfait, du moins dans la suite. Et en effet c'est le frottement seul qui peut produire que des trois oscillations possibles il n'en subsiste qu'une. Toute explication où le frottement ne joue aucun rôle doit donc être considérée comme insuffisante *a priori*.

[1]) *Phil. Trans.*, Vol. 51, p. 126—128: „An Account of the Influence which „two Pendulum Clocks were observed to have upon each other", p. 128—135: „Further Observations and Experiments concerning the two Clocks above mentioned".

[2]) „The two Clocks were in separate Cases, and... the Backs of them rested „against the same Rail."

[3]) „I put Wedges under the Bottoms of both the Cases, to prevent their „bearing against the Rail; and stuck a Piece of Wood between them, just tight „enough to support its own Weight."

[4]) „Finding them to act thus *mutually* and *alternately* upon each other, I „set them both a going a second time, and made the Pendulums describe as „large Arches as the Cases would permit. During this Experiment, as in the „former, I sometimes found the one, and at other times the contrary Pendu„lum to make the largest Vibrations. But as they had so large a Quantity of „Motion given them at first, neither of them lost so much during the period „it was acted upon by the other as to have its Work stopped, but both con-

il observait que dans ces circonstances elles prenaient absolument la même marche, comprise entre celles qu'elles offraient individuellement.

3. On a étudié depuis, tant par voie théorique que par voie expérimentale, divers mécanismes pouvant présenter de pareils phénomènes de sympathie; ainsi EULER [1]) a examiné le cas des plateaux d'une balance, dont DANIEL BERNOUILLI [2]) avait observé qu'ils prenaient alternativement les oscillations l'un de l'autre; POISSON [3]), SAVART [4]) et RÉSAL [5]) ont considéré celui de deux pendules fixés aux branches horizontales d'une pièce élastique en forme de T; W. DUMAS [6]) celui d'un pendule à secondes, portant des traverses horizontales auxquelles étaient suspendus d'autres pendules; LUCIEN DE LA RIVE [7]) et EVERETT [8]) celui de deux pendules

„tinued going for several Days without varying one Second from each other"... „Upon altering the Lengths of the Pendulums, I found the Period in which „their Motions increased and decreased, by their mutual Action upon each „other, was changed; and would be prolonged as the Pendulums came nearer „to an Equality, which from the Nature of the Action it was reasonable to „expect it would." Nous verrons plus tard qu'il doit y avoir probablement une inexactitude dans ces observations. L'échange continuel d'énergie et l'égalité absolue de la marche des deux horloges sont, à notre avis, des circonstances incompatibles entr'elles.

[1]) *Novi commentarii Ac. Sc. Imp. Petropolitanae*, T. 19, 1774, p. 325—339. Dans ses *Dynamics of a system of rigid bodies, Advanced part*, *Chapt.* II, Art. 94, où il communique la solution exacte, ROUTH fait remarquer à bon droit une erreur dans la solution d'EULER, ainsi que dans celle signée D. G. S. dans *The Cambridge math. Journ.* de mai 1840, Vol. 2, p. 120—128. D'ailleurs la manière dont EULER traite la question de l'échange d'énergie est défectueuse, puisqu'il ne fait pas ressortir la nécessité de l'égalité approchée des deux périodes, c'est à dire l'existence, dans son équation quadratique, d'une racine presque égale à la longueur des pendules simples, par lesquels il remplace les plateaux.

[2]) *Nov. Comm. l. c.* note précédente, p. 281.

[3]) *Connaissance des tems pour l'au* 1833, Additions, p. 3—40. Etude théorique.

[4]) *L'Institut*, 1e section, 7e année, 1839, p. 462—464. — Expérimentalement.

[5]) *Compt. Rend.* T. 76, 1873, p. 75—76; *Ann. Ec. Norm.* (2), II, p. 455—460. Etude théorique.

[6]) „Ueber Schwingungen verbundener Pendel", *Festschrift zur dritten Säcularfeier des Berlinischen Gymnasiums zum grauen Kloster*. Berlin, WEIDMANN'sche Buchhandlung. 1874. Etude théorique et expérimentale. Il est dit dans le travail que les recherches dataient de 1867.

[7]) *Compt Rend.* T. 118, 1894, p. 401—404; 522—525; *Journ. de phys.* (3), III, p. 537—565. Etude expérimentale et théorique.

[8]) *Phil. Mag.* Vol. 46, 1898, p. 236—238. Etude théorique.

reliés par une corde élastique. Enfin Cellérier, Furtwängler et d'autres encore ont developpé la théorie du mouvement de deux pendules ayant à peu près la même longueur, et attachés à un même support élastique, afin de déterminer de cette façon, par voie expérimentale, l'influence que de faibles mouvements du support exercent sur la période d'oscillation [1]).

On voit que les recherches plus récentes, à l'exception du travail de W. Dumas, dans lequel les phénomènes de sympathie ne sont traités qu'incidemment, se rapportent toutes à des mécanismes où l'élasticité joue un certain rôle; or, il me semble que dans les observations de Huygens et d'Ellicott cela n'est pas le cas, ou du moins l'élasticité n'y joue qu'un rôle secondaire.

Voilà pourquoi j'ai cru qu'il ne serait pas sans intérêt de traiter la question à un autre point de vue, et d'examiner la façon dont se comporte un mécanisme d'une nature assez générale [2]), jouissant d'un seul degré de liberté, et portant deux pendules composés; j'ai voulu considérer surtout le cas où les deux pendules ont à peu près la même durée d'oscillation. En appliquant ces considérations aux phénomènes de sympathie entre les horloges, il fallait aussi, du reste, tenir compte de l'influence des mécanismes moteurs.

Je ferai remarquer d'ailleurs que les résultats ainsi obtenus seront également applicables au cas où les deux pendules sont reliés par un système élastique, chaque fois que, des divers modes de mouvement qu'un pareil système peut prendre, un seul se produit pratiquement. A ce mode de mouvement correspondra alors une certaine durée d'oscillation, qui jouera dans les résultats le même rôle que si elle appartenait à un mécanisme avec un seul degré de liberté.

---

[1]) Voyez à ce sujet *Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften*, Leipzig, Teubner, Band IV, I_{II}, Heft. 1, § 7, p. 20—22.

[2]) La seule restriction à laquelle nous soumettons ce mécanisme, c'est que les mouvements de chacun de ses points matériels, ainsi que des point matériels des deux pendules, s'accomplissent dans des plans verticaux parallèles entr'eux; en d'autres termes, nous nous bornons à traiter le problème dans un espace à deux dimensions.

Etablissement des équations fondamentales.

4. Considérons un mécanisme à un seul degré de liberté, que nous appellerons le cadre et soit, pour un point quelconque de ce mécanisme, ζ le déplacement linéaire à partir de l'état d'équilibre du cadre et des pendules. Soient encore $\zeta^{(m)}$ la valeur maxima de cet écart (supposée la même de part et d'autre pour de petites oscillations) pour une oscillation déterminée; ζ_1 et ζ_2 ses valeurs pour les points de suspension O_1 et O_2 des pendules; M la masse du cadre; m_1 et m_2 celles des pendules; a_1 et a_2 les rayons de gyration des pendules autour de leurs points de suspension; Φ_1 et Φ_2 les angles dont ils sont écartés de la position d'équilibre verticale; x_1, y_1 et x_2, y_2 les coordonnées horizontales et verticales des points O_1 et O_2, h la coordonnée verticale du centre de gravité du système; toutes les coordonnées verticales étant comptées en sens contraire de la pesanteur.

Nous commencerons par introduire pour le cadre une coordonnée générale convenable, et nous choisirons comme telle la grandeur u, déterminée par la relation:

$$Mu^2 = \int \zeta^2 \, dm; \tag{1}$$

l'intégration s'étendant à toutes les parties mobiles du cadre. Cette grandeur pourrait ainsi être appelée le moyen déplacement de tous les points matériels du cadre.

Pour de petites oscillations du cadre on peut donc poser $u = n u^{(m)}$, $\zeta = n \zeta^{(m)}$, n étant une fonction du temps, la même pour tous les points du cadre.

On a pour de pareilles oscillations:

$$M\dot{u}^2 = M(\dot{n}u^{(m)})^2 = \int (\dot{n}\zeta^{(m)})^2 \, dm = \int \dot{\zeta}^2 \, dm;$$

d'où il suit que $\frac{1}{2} M\dot{u}^2$ représente l'énergie cinétique du cadre.

Si k_1 est la distance du centre de gravité du premier pendule à son point de suspension O_1 et que Φ_1 est compté (tout comme Φ_2 d'ailleurs) de telle manière qu'une valeur positive correspond à une augmentation de la coordonnée horizontale du centre de gravité, on trouve comme énergie cinétique du premier pendule:

$$\tfrac{1}{2}\,[m_1\dot{\zeta}_1{}^2 + 2\,m_1\,k_1\,\dot{x}_1\,\dot{\Phi}_1 + m_1\,a_1{}^2\,\dot{\Phi}_1{}^2] =$$

$$= \tfrac{1}{2}\,m_1\left[\left(\frac{d\zeta_1}{du}\right)^2\dot{u}^2 + 2\,k_1\,\dot{\Phi}_1\,\frac{dx_1}{du}\,\dot{u} + a_1{}^2\dot{\Phi}_1{}^2\right];$$

de sorte que l'énergie cinétique du système tout entier est donnée par

$$T = \tfrac{1}{2}\left[M + m_1\left(\frac{d\zeta_1}{du}\right)^2 + m_2\left(\frac{d\zeta_2}{du}\right)^2\right]\dot{u}^2 + \tfrac{1}{2}\,m_1\,a_1{}^2\dot{\Phi}_1{}^2 + \tfrac{1}{2}\,m_2 a_2{}^2\dot{\Phi}_2{}^2 +$$

$$+ m_1\,k_1\,\frac{dx_1}{du}\,\dot{u}\,\dot{\Phi}_1 + m_2\,k_2\,\frac{dx_2}{du}\,\dot{u}\,\dot{\Phi}_2. \qquad (2)$$

Quant à l'énergie potentielle, elle est égale à [1]):

$$V = \tfrac{1}{2}\,g\left[M\,\frac{d^2 h}{du^2} + m_1\,\frac{d^2 y_1}{du^2} + m_2\,\frac{d^2 y_2}{du^2}\right]u^2 +$$

$$+ \tfrac{1}{2}\,m_1\,g\,k_1\,\Phi_1{}^2 + \tfrac{1}{2}\,m_2\,g k_2\,\Phi_2{}^2. \qquad (3)$$

5. Pour simplifier nous introduirons une nouvelle variable u', déterminée par

$$M'u'^2 = \left[M + m_1\left(\frac{d\zeta_1}{du}\right)^2 + m_2\left(\frac{\partial\zeta_2}{du}\right)^2\right]u^2 = Mu^2 + m_1\zeta_1{}^2 + m_2\zeta_2{}^2; \; (4)$$

où

$$M' = M + m_1 + m_2 \qquad (5)$$

représente la masse totale du système. Cette variable u' est proportionnelle à u puisque, dans le cas de petites oscillations, les dérivées $\frac{d\zeta_1}{du}$ et $\frac{d\zeta_2}{du}$, et d'ailleurs toutes celles qui figurent dans les formules, peuvent être considérées comme des constantes.

Il résulte de cette proportionnalité que

$$M'\dot{u}'^2 = \left[M + m_1\left(\frac{d\zeta_1}{du}\right)^2 + m_2\left(\frac{d\zeta_2}{du}\right)^2\right]\dot{u}^2 = M\dot{u}^2 + m_1\dot{\zeta}_1{}^2 + m_2\dot{\zeta}_2{}^2, \; (6)$$

[1]) En effet, cette énergie potentielle est égale á $Mgh + m_1\,gy_1 + m_2\,gy_2 - m_1\,gk_1\cos\Phi_1 - m_2\,gk_2\cos\Phi_2 +$ constante. En développant par rapport à u, et remarquant qu'en vertu de l'équilibre $M\frac{dh}{du} + m_1\,\frac{dy_1}{du} + m_2\,\frac{dy_2}{du} = 0$, et en choisissant convenablement la constante, on arrive aisément à la formule (3).

de sorte que $\frac{1}{2} M' \dot{u}'^2$ représente l'énergie cinétique de ce que nous appellerons le *système réduit*, formé par le cadre et les masses des pendules, transportées chacune au point de suspension O_1 ou O_2 correspondant.

Introduisons aussi la coordonnée verticale h' du centre de gravité du système réduit, déterminé par $M' h' = Mh + m_1 y_1 + m_2 y_2$. Alors le premier terme de (3) se transforme en $\frac{1}{2} g M' \frac{d^2 h'}{du^2} u^2$, ce que l'on peut encore écrire $\frac{1}{2} g M' \frac{d^2 h'}{du'^2} u'^2$, en vertu de la proportionnalité mentionnée entre les grandeurs u et u'.

On a donc, pour le *système réduit*, $T' = \frac{1}{2} M' \dot{u}'^2$, $V' = \frac{1}{2} g M' \frac{d^2 h'}{du'^2} u'^2$. Si l'on établit maintenant pour ce système les équations du mouvement, et que l'on introduit ensuite la longueur l' du pendule simple synchrone avec ce système [1]), on obtient aisément:

$$\frac{d^2 h'}{du'^2} = (l')^{-1}. \tag{7}$$

En fin de compte, on peut donc remplacer les formules (2) et (3) par

$$T = \tfrac{1}{2} M' \dot{u}'^2 + \tfrac{1}{2} m_1 a_1^2 \dot{\phi}_1^2 + \tfrac{1}{2} m_2 a_2^2 \dot{\phi}_2^2 + \\ + m_1 k_1 \frac{dx_1}{du'} \dot{u}' \dot{\phi}_1 + m_2 k_2 \frac{dx_2}{du'} \dot{u}' \dot{\phi}_2; \tag{8}$$

$$V = \tfrac{1}{2} g M' (l')^{-1} u'^2 + \tfrac{1}{2} m_1 g k_1 \phi_1^2 + \tfrac{1}{2} m_2 g k_2 \phi_2^2. \tag{9}$$

En appliquant les équations de LAGRANGE et introduisant les expressions:

$$u' = u'^{(m)} \sin \sqrt{\frac{g}{\lambda}}\, t; \quad \phi_1 = \varkappa_1 \sin \sqrt{\frac{g}{\lambda}}\, t; \quad \phi_2 = \varkappa_2 \sin \sqrt{\frac{g}{\lambda}}\, t \tag{10}$$

on est conduit aux équations:

[1]) Si le système réduit était dans un état d'équilibre indifférent, comme cela était probablement le cas dans les expériences d'ELLICOTT, l' serait infiniment grand; à un état d'équilibre instable correspondrait une valeur négative de l'. J'y reviendrai dans des notes. Dans le texte nous supposerons toujours que l' est positif, c. à d. que nous admettrons toujours un équilibre stable du système réduit.

$$M'(l'-\lambda)\,u'^{(m)}+m_1 k_1 l' \frac{dx_1}{du'}\varkappa_1+m_2 k_2 l' \frac{dx_2}{du'}\varkappa_2=0; \qquad (11)$$

$$\frac{dx_1}{du'}u'^{(m)} \quad +\left(\frac{{a_1}^2}{k_1}-\lambda\right)\varkappa_1 \qquad =0; \qquad (12)$$

$$\frac{dx_2}{du'}u'^{(m)} \qquad +\left(\frac{{a_2}^2}{k_2}-\lambda\right)\varkappa_2=0; \qquad (13)$$

où $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ sont les élongations maxima des pendules et λ la longueur du pendule simple synchrone avec une des oscillations principales.

6. Pour simplifier encore davantage ces équations, nous introduirons en premier lieu les longueurs $l_1=\frac{{a_1}^2}{k_1}$ et $l_2=\frac{{a_2}^2}{k_2}$ des deux pendules suspendus, et en second lieu les écarts maxima, en sens horizontal, de leurs points de suspension:

$$\xi_1{}^{(m)}=\frac{dx_1}{du'_1}u'^{(m)} \text{ et } \xi_2{}^{(m)}=\frac{dx_2}{du'_2}u'^{(m)}.$$

Nous arrivons alors sans difficultés au système suivant d'équations, équivalent aux équations (11), (12) et (13), savoir:

$$F(\lambda)=(l'-\lambda)(l_1-\lambda)(l_2-\lambda)-{c_1}^2 l' l_1 (l_2-\lambda)-$$
$$-{c_2}^2 l' l_2 (l_1-\lambda)=0; \qquad (14)$$

$$\varkappa_1=\frac{\xi_1{}^{(m)}}{\lambda-l_1}; \quad \varkappa_2=\frac{\xi_2{}^{(m)}}{\lambda-l_2}; \qquad (15)$$

où

$${c_1}^2=\frac{m_1}{M'}\cdot\frac{k_1}{l_1}\cdot\frac{(\xi^{(m)})^2}{(u'^{(m)})^2}; \quad {c_2}^2=\frac{m_2}{M'}\cdot\frac{k_2}{l_2}\cdot\frac{(\xi_2{}^{(m)})^2}{(u'^{(m)})^2}. \qquad (16)$$

On remarquera que c_1 et c_2 sont des coefficients numériques, dont le premier dépend uniquement du premier pendule et de son mode de suspension, le second du deuxième pendule.

Si l'on songe à la signification de u' et de ξ_1 et si l'on remarque qu'en vertu de l'hypothèse d'oscillations très petites on a p. ex. $\xi_1{}^{(m)}:u'^{(m)}=\xi_1:u'$, on obtient, après quelques réductions:

$${c_1}^2=\frac{m_1{\xi_1}^2}{m_1{\zeta_1}^2+m_2{\zeta_2}^2+\int\zeta^2 dm}\cdot\frac{k_1}{l_1}; \; {c_2}^2=\frac{m_2{\xi_2}^2}{m_1{\zeta_1}^2+m_2{\zeta_2}^2+\int\zeta^2 dm}\cdot\frac{k_2}{l_2} \qquad (17)$$

Ces formules sont applicables à un moment quelconque de l'oscillation; ξ est l'écart horizontal, ζ l'écart linéaire, à partir de l'état équilibre, d'un point quelconque du cadre; les indices se rapportent aux points de suspension O_1 et O_2, et les intégrations doivent être étendues au cadre tout entier.

Si nous remarquons enfin que le rapport entre un ξ et un ζ quelconques est le même que celui de leurs fluxions, nous pouvons exprimer la signification de $c_1{}^2$ et de $c_2{}^2$ en ces termes:

$c_1{}^2$ est égal au rapport, constant durant le mouvement, entre la force vive du mouvement horizontal du point de suspension O_1, où l'on suppose concentrée la masse du premier pendule, et l'énergie cinétique totale du système réduit, multiplié par la distance du point de suspension au centre de gravité du premier pendule et divisé par la longueur de ce pendule; de même pour $c_2{}^2$.

Discussion du cas général.

7. Passant à la discussion de l'équation (14), nous remarquons que, dans l'hypothèse $l_1 > l_2$: $F(+\infty)$ nég.; $F(l_1)$ pos.; $F(l_2)$ nég.; $F(0) = l' l_1 l_2 (1 - c_1{}^2 - c_2{}^2)$, ce qui est toujours positif en vertu de (17), où $k_1 : l_1$ et $k_2 : l_2 < 1$.

Il y a donc trois oscillations principales. La plus lente, que nous appellerons la *principale lente*, correspond à une longueur de pendule plus grande que celles des deux pendules suspendus; de la *principale moyenne* la longueur de pendule est comprise entre celles des deux; pour la *principale rapide* elle est plus petite que celles des deux pendules [1]).

[1]) Il en est ainsi du moins quand l' est positif, et il résulte de là que, si le système réduit est stable, il doit en être de même du système primitif, avec les deux pendules suspendus. Si l' est infiniment grand, c'est à dire si le système est à l'état d'équilibre indifférent, ou à peu près, la principale lente a disparu, ou plutôt est transformée en un mouvement approximativement uniforme du système tout entier; il est évident que ce mouvement serait bientôt arrêté par le frottement. Les deux autres principales subsistent alors, et leurs longueurs de pendule sont déterminées par l'équation du second degré: $(l_1 - \lambda)(l_2 - \lambda) - c_1{}^2 l_1 (l_2 - \lambda) - c_2{}^2 l_2 (l_1 - \lambda) = 0$.

Quand l' est négatif $F(0)$ aussi devient négatif, mais $F(-\infty)$ est positif, de sorte qu'une des longueurs de pendule est négative. Il s'ensuit que, quand le système réduit est instable, il en est de même du système primitif.

Il y a à remarquer en outre que, si $l' > l_1 > l_2$, la longueur de pendule qui correspond à la principale lente est plus grande que l', et que si $l_1 > l_2 > l'$ la principale lente correspond à une longueur plus petite que l'.

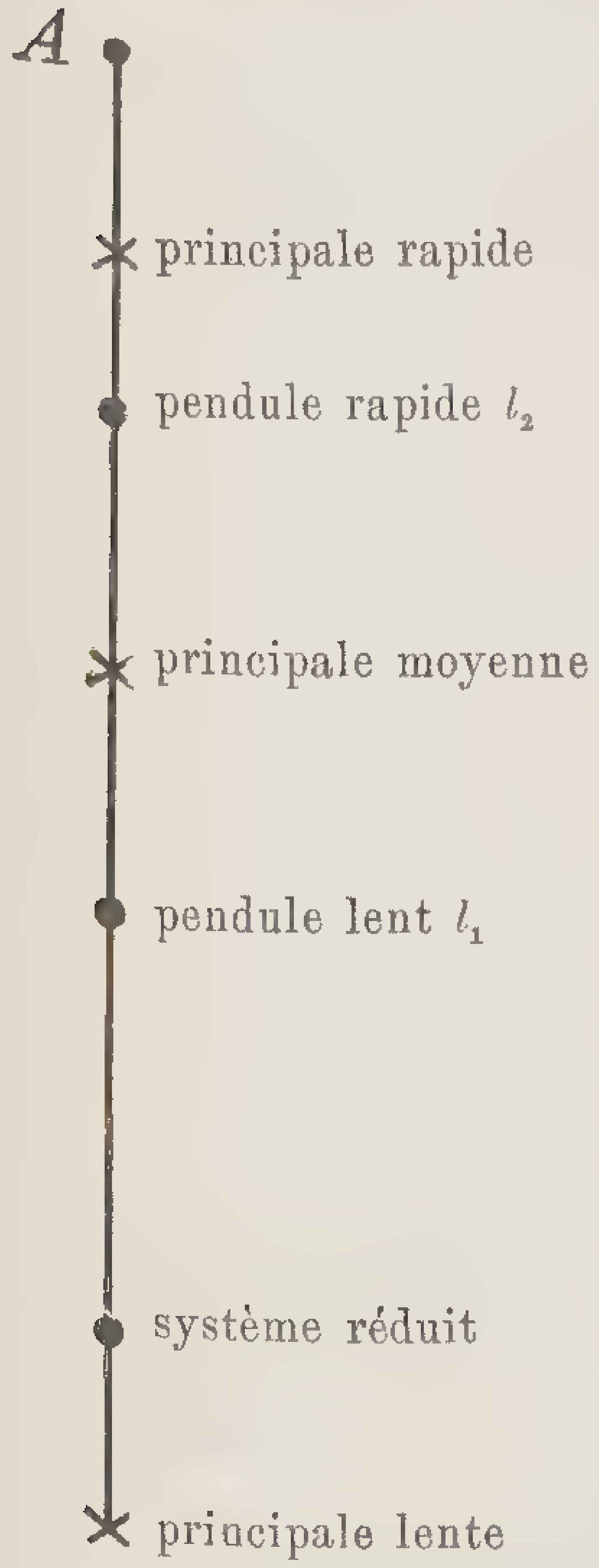


Fig. 2.

La représentation graphique ci-contre rend ces résultats [1]) pour le cas $l' > l_1 > l_2$, en pratique le plus important.

8. Pour ce qui regarde maintenant le mode d'oscillation des deux pendules suspendus, nous le nommerons *antiparallèle* quand les écarts maxima simultanés sont de directions opposées, comme dans les observations de Huygens; dans le cas contraire nous le nommerons *parallèle*.

On conclut aisément de (15) qu'on observera toujours les trois combinaisons possibles suivantes: le mode d'oscillation est antiparallèle pour une des trois oscillations principales, et il est parallèle pour les deux autres, mais cela de telle façon que, pour un certain écart maximum des pendules dans un sens déterminé, le cadre prend la

[1]) Il est évident que ces résultats sont parfaitement d'accord avec le théorème bien connu, — dont on peut les déduire en partie —, suivant lequel, quand on enlève au système un ou plusieurs degrés de liberté, en établissant des liaisons, les nouvelles périodes doivent être comprises entre les anciennes. Pour le faire voir on peut 1°. rendre le cadre absolument fixe, 2°. établir deux liaisons, de telle manière que, quand le cadre se déplace, les pendules sont obligés de prendre une translation en conservant leur direction verticale. On reconnaît aisément que dans ce dernier cas c'est la durée d'oscillation du système réduit qui se manifeste.

En substance on trouve ces mêmes résultats, étendus, d'une façon facile à deviner, au cas de plusieurs pendules suspendus, dans le travail de W. Dumas, cité note 6, p. 276, dont je ne pris connaissance que quand mes recherches étaient déjà terminées. Cet auteur introduit aussi la longueur du pendule simple synchrone avec le système réduit. Mais nous avons vu que chez lui le mécanisme à un seul degré de liberté, auquel sont suspendus les pendules, n'a pas été choisi d'une manière aussi générale que le nôtre.

position extrême opposée pour chacune de ces deux autres oscillations principales [1]).

Ainsi donc, si $\xi_1^{(m)}$ et $\xi_2^{(m)}$ sont de même signe, comme cela était certainement le cas pour le mécanisme employé par HUYGENS, et aussi pour celui d'ELLICOTT, le mode d'oscillation antiparallèle, observé par HUYGENS, appartient à l'oscillation principale moyenne.

9. Pour ce qui regarde l'application à la marche de deux horloges, reliées de la façon susdite, nous admettrons d'abord que l_1 et l_2 diffèrent considérablement et que les coefficients c_1 et c_2 ne sont, ni l'un ni l'autre, très petits. Dans ce cas, les valeurs de $F(l_1)$ et $F(l_2)$, fort différentes de zéro, prouvent qu'aucune des longueurs principales ne coïncide à peu près avec l_1 ou l_2; mais il résulte alors de (15) que les oscillations du cadre sont du même ordre que celles des pendules pour tout mode d'oscillation possible.

Or, il est fort possible, même dans ces conditions, quand les circonstances sont favorables, que la force motrice est suffisante et que l'on a fait en sorte que les frottements dans le cadre soient aussi petits que possible, qu'une fois mises en train les oscillations principales ou certaines combinaisons de ces oscillations puissent subsister, entretenues par l'action d'un des moteurs ou de tous les deux. Mais dans un pareil cas la manière dont se comporteraient les deux horloges différerait considérablement de ce que l'on a observé dans les phénomènes de sympathie, et si l'on admet, comme il est beaucoup plus probable, que les forces motrices sont incapables d'entretenir un mouvement aussi intense du cadre, mouvement qui absorberait une grande partie de l'énergie, il faut qu'au bout d'un certain temps chacune des oscillations principales ainsi que toute combinaison de ces oscillations vienne à s'arrêter.

Nous ne nous occuperons donc plus de ce cas général, et nous passons à l'examen de trois cas particuliers, plus importants dans la considération des phénomènes de sympathie, savoir: A le cas où l_1 et l_2 diffèrent assez bien et où c_1 et c_2 sont de petites nombres, B celui où

[1]) DUMAS dit: „dass, wenn... die Aufhängepunkte der Nebenpendel tiefer „als die Drehungsaxe des Hauptpendels liegen, alle Nebenpendel von kürzerer „als der zu erziehenden [principalen] Schwingungsdauer im gleichen Sinne mit „dem Hauptpendel Schwingen müssen, alle anderen im entgegengesetzen Sinne". Cela résulte d'ailleurs immédiatement des formules (15), qui sont identiques au fond à celles de DUMAS.

l_1 et l_2 sont peu différents, mais où c_1 et c_2 ne sont pas petits; enfin le cas C où l_1 et l_2 sont peu différents, en même temps que c_1 et c_2 sont tous deux très petits. Dans l'examen de ces cas, nous supposerons toujours que $l' > l_1 > l_2$ et que l' diffère considérablement de l_1 et de l_2. Après l'examen de ces trois cas, celui d'autres cas particuliers, p ex. où c_1 est petit sans qu'il en soit de même de c_2, supposant qu'on ait affaire à un pareil mécanisme, pourra s'effectuer sans difficultés [1]).

A. Discussion du cas où l_1 et l_2 diffèrent assez bien l'un de l'autre, mais où c_1 et c_2 sont petits. [2])

Dans ce cas $F(l')$, $F(l_1)$ et $F(l_2)$ sont tous trois très petits, de sorte que les trois racines de l'équation (14) sont fort rapprochées des trois valeurs l', l_1 et l_2, ce qui fait que la représentation graphique de la fig. 2 prend maintenant l'aspect de la fig. 3 (page suivante). Il en résulte, en vertu de (15), que pour la principale rapide les oscillations du pendule rapide ont une amplitude bien plus grande que les oscillations du pendule lent [3]), tandis que c'est précisément le contraire pour la principale moyenne. Pour la principale lente les oscillations des deux pendules sont ou bien du même ordre que celles du cadre, ou bien plus petites encore; ce dernier cas doit se présenter quand la troisième des causes mentionnées dans la note 2 de cette page est en jeu.

Supposons maintenant que π', π_1 et π_2 représentent de petites oscil-

---

[1]) Au point de vue des résultats, le cas $l' = \infty$ ne se distingue des cas que nous examinons ici que par le fait que la principale lente a disparu.

[2]) En vertu de (16), la petitesse de chacun de ces deux coefficients peut provenir de trois causes: 1°. de la petitesse du rapport $k_1 : l_1$, une circonstance qui ne se présentera pas souvent dans des horloges, 2°. de ce que les masses des pendules sont petites par rapport à celles du cadre, 3°. de ce que les pendules sont suspendus en des points, dont le mouvement horizontal est faible en comparaison du mouvement d'autres points du cadre. Il est bien remarquable que cette différence de cause est presque sans influence sur les considérations qui vont suivre, donc sur les phénomènes qui doivent se produire.

[3]) Même dans le cas où dans (15) $\xi_2^{(m)}$ est petit par rapport à $\xi_1^{(m)}$; on trouve en effet comme première approximation de $l_2 - \lambda$, $c_2{}^2 l' l_2 : (l' - l_2)$, de sorte que $\varkappa_2 = - M'(l' - l_2)(u'^{(m)})^2 : m_2 k_2 l' \xi_2^{(m)}$. Le mouvement du cadre déterminé par $u'^{(m)}$ est donc faible par rapport à celui du pendule rapide, ce qui fait que $\varkappa_1$ est petit par rapport à $\varkappa_2$.

lations, appartenant respectivement à chacun des trois types d'oscillations principales, savoir la lente, la moyenne et la rapide, possédant chacune la même quantité d'énergie totale $\varepsilon = T + V$; alors chaque oscillation composée peut être représentée par $\omega = K'\pi' + K_1\pi_1 + K_2\pi_2$, et son énergie totale est égale à $(K'^2 + K_1^2 + K_2^2)\,\varepsilon$.

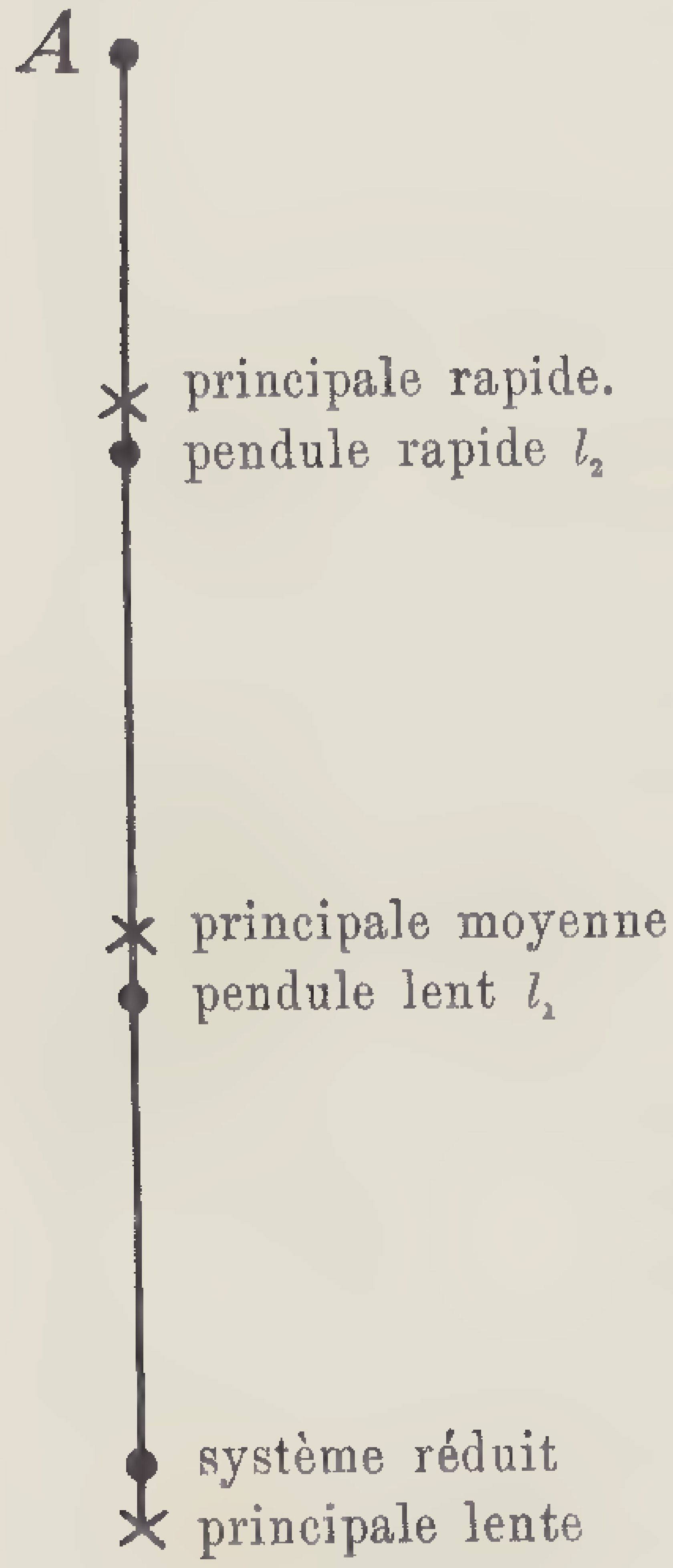


Fig. 3.

Partons maintenant d'une oscillation composée quelconque, pour laquelle les coefficients K', K_1 et K_2 ont des valeurs médiocres et comparables entr'elles; alors il est évident que le mouvement d'une des deux horloges, notamment celle à pendule rapide, dépendra presque exclusivement de la principale rapide, et le mouvement de l'autre dépendra de la principale moyenne. Il est vrai qu'il se manifestera dans les amplitudes de légères variations périodiques, provenant des deux autres principales, mais ces dernières n'exerceront pas une influence notable sur la période suivant laquelle les mécanismes moteurs agissent; il s'ensuit que l'un des moteurs entretiendra le mouvement $K_1\pi_1$ et l'autre le mouvement $K_2\pi_2$, mais aucun des deux ne peut entretenir le mouvement $K'\pi'$. Celui-ci disparaîtra donc le premier.

Ce qui arrivera dans la suite dépendra de la puissance des moteurs et des frottements qui se produiront dans le mouvement du cadre. Si cette puissance est suffisante pour vaincre ces frottements, quand les pendules oscillent avec une amplitude assez grande pour que les mécanismes moteurs restent en action, il subsistera un mouvement $K_1\pi_1 + K_2\pi_2$, pour lequel les valeurs de K_1 et K_2, donc aussi leur rapport, finiront par dépendre exclusivement des puissances des moteurs et des frottements. En général un pareil mouvement pourra être entretenu assez facilement, comme l'apprend un théorème dont je donnerai la démonstration au § 14, pour tous les cas à la fois. Ce théorème, c'est que pour des oscillations principales dont le λ diffère peu de l_1 ou l_2, quelle que soit la cause de cette faible différence, l'énergie cinétique du mouvement du cadre est petite en comparaison de celle du pen-

dule correspondant à l_1 ou l_2. Dans le mouvement qui subsiste en fin de compte, les deux horloges possèdent donc chacune une marche propre [1]), mais on observe de légères variations d'amplitude périodiques, provenant d'une collaboration des deux principales subsistantes, dont les périodes diffèrent notablement quand l_1 et l_2 sont suffisamment différents.

11. Supposons maintenant que l_1 et l_2, d'abord très différents, soient rendus de plus en plus concordants, p. ex. par déplacement des disques des pendules. La principale conséquence en sera, suivant l'équ. (15), que les écarts des deux pendules deviennent de plus en plus comparables entr'eux, aussi bien pour $K_1\pi_1$ que pour $K_2\pi_2$. Pour trouver leur mouvement en vertu de l'oscillation composée $K_1\pi_1 + K_2\pi_2$, nous aurons ainsi à composer deux oscillations dont les amplitudes sont du même ordre et dont les périodes sont peu différentes. On sait que cela conduit pour les deux pendules à des périodes alternatives de mouvement relativement fort ou faible, en d'autres termes au phénomène de l'échange d'énergie de mouvement, et la période dans laquelle cet échange a lieu sera d'autant plus longue que l_1 et l_2 diffèrent moins [2]).

Mais une pareille allure des deux pendules est d'autant moins compatible avec une marche régulière des deux horloges, qu'elle devient plus prononcée par le rapprochement graduel de l_1 et l_2. En effet, pendant la période de moindre activité d'un des pendules, il arrivera un moment où, l'activité étant devenue beaucoup plus petite que la normale, le moteur correspondant s'arrêtera. Il arrive alors de deux choses l'une: ou bien l'oscillation principale, entretenue en particulier par le moteur en question, est assez forte pour subsister jusqu'à une nouvelle période d'activité maxima, qui se fera attendre d'autant plus longtemps que l_1 et l_2 diffèrent moins, ou bien elle ne l'est pas. Dans le premier cas l'horloge peut continuer à marcher avec des périodes où elle bat et d'autres où elle ne bat pas, et ce phénomène peut évidem-

---

[1]) Pour chacune d'elles la marche est un peu plus rapide que quand elles sont installées isolément.

[2]) Ces phénomènes font songer à ce qu'Ellicott constata dans ses dernières observations (voir note 4, p. 275). Pourtant l'accord n'est pas parfait, puisque dans le cas considéré ici les deux horloges conservent leur marche propre, tandis qu'Ellicott affirme que pendant plusieurs jours leurs marches ne variaient pas d'une seconde. Nous reviendrons donc sur ces observations en examinant le cas *C*.

ment se présenter pour les deux horloges à la fois [1]). Dans le deuxième cas, l'horloge en question finit par s'arrêter complètement; l'oscillation principale correspondante disparaît complètement, et son pendule ne fait plus que suivre passivement le faible mouvement qui lui revient dans l'oscillation principale, laquelle peut maintenant être entretenue indéfiniment par le moteur de l'autre horloge.

Tel est le phénomène qu'ELLICOTT a constaté dans ses premières observations, quand l'horloge n°.2 arrêtait régulièrement l'horloge n°. 1.

Et nous sommes conduits ainsi tout naturellement au cas C, où c_1 et c_2 sont petits, et l_1 et l_2 peu différents l'un de l'autre; mais ce cas a besoin d'être traité séparément, de sorte que nous y reviendrons tantôt.

B. Discussion du cas où l_1 et l_2 sont peu différents sans que c_1 et c_2 soient petits [2]).

12. Avant de passer au cas C, nous traiterons ce cas plus simple, où nous rencontrerons des phénomènes du genre de ceux que HUYGENS a observés.

Nous poserons à cet effet $l_1 = l_2 + \Delta$ et substituerons cette valeur dans l'équation cubique (14). Ecrivant alors $l_2 + \delta$ pour une des racines de cette équation et traitant Δ et δ comme de petites grandeurs, on trouve facilement pour la longueur de pendule correspondant à la principale moyenne:

$$l_2 + \frac{{c_2}^2}{{c_1}^2 + {c_2}^2} \cdot \Delta; \tag{18}$$

on voit que cette longueur partage la différence entre l_1 et l_2 dans le rapport de ${c_1}^2$ à ${c_2}^2$.

[1]) Cette circonstance a été observée en effet par ELLICOTT (l. c. pp. 132 et 133) pour les deux horloges, temporairement il est vrai, car le moteur de la première horloge finissait par cesser d'agir. Voir d'ailleurs à ce propos les observations de DANIEL BERNOUILLI avec ses deux plateaux de balance, dont il a été question au § 3.

[2]) Si l'on a rigoureusement $l_1 = l_2 = l$, l'équation (14) a évidemment une racine $\lambda = l$; pour l'oscillation principale correspondante le cadre reste en repos en vertu de (15). Les deux autres racines sont fournies par l'équation du second degré $(l' - \lambda)(l - \lambda) - ({c_1}^2 + {c_2}^2)\, l' l = 0$. Une d'entre elles ne s'écartera donc pas fort de l, quand c_1 et c_2 sont de petites fractions. Tout ceci est d'accord avec la solution de ROUTH (l. c., note 1, p. 276) qui se rapporte exclusivement à ce cas, et aussi avec celle d'EULER, sauf la remarque faite dans la note citée.

Les deux autres racines satisfont approximativement à l'équation quadratique

$$(l'-\lambda)(l_2-\lambda)-(c_1{}^2+c_2{}^2)\,l'\,l_2=0. \tag{19}$$

Elles correspondent aux oscillations principales lente et rapide, dont les longueurs diffèrent donc généralement fort de l' et l_2 [1]), de sorte qu'en vertu de (15) elles donnent lieu à des oscillations du cadre du même ordre de grandeur que celles des pendules.

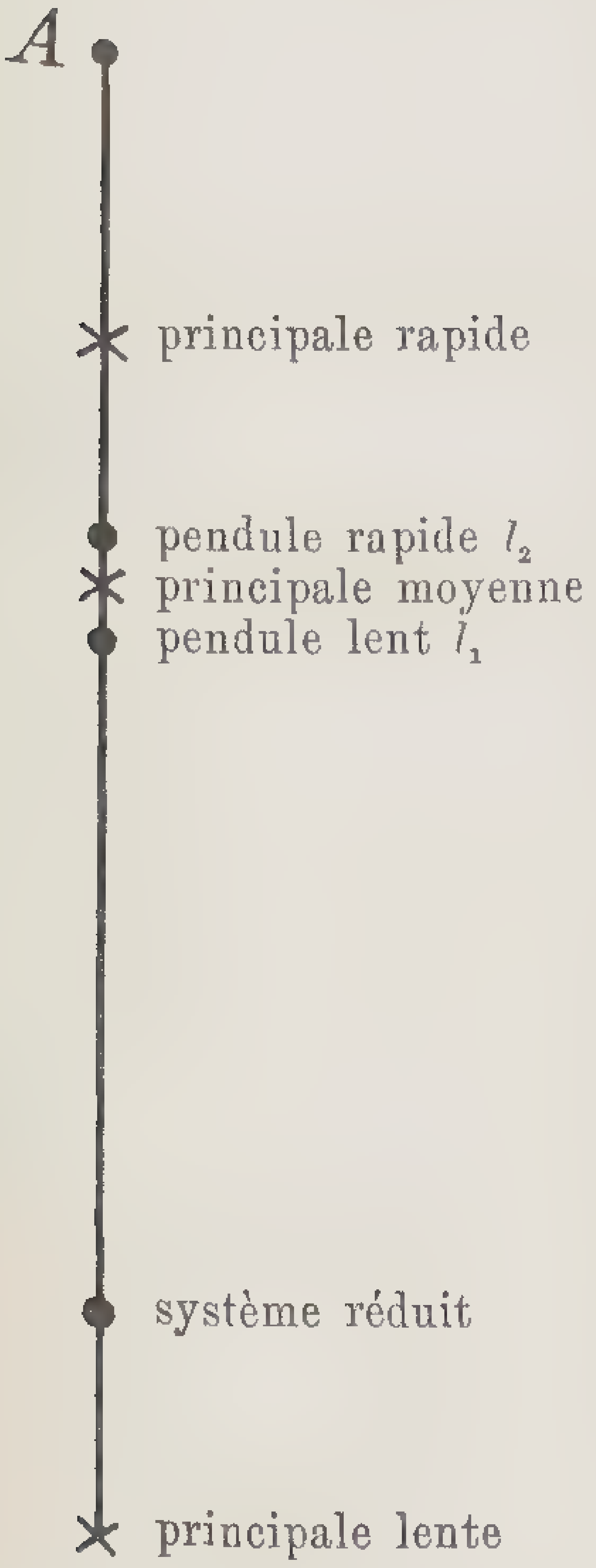


Fig. 4.

Ces oscillations devront donc s'éteindre rapidement, à moins que l'on n'ait pris des précautions particulières pour diminuer le frottement du cadre, d'autant plus que ces oscillations ne sont pas entretenues par les moteurs.

La seule oscillation qui pourra donc subsister au bout d'un certain temps est la principale moyenne, dont la longueur de pendule est comprise entre l_1 et l_2; ceci est parfaitement d'accord avec les observations de HUYGENS [2]), et aussi avec celles d'ELLICOTT, décrites dans la note 4 de la page 275, quand on fait abstraction pour un moment de l'échange périodique d'énergie observé.

C. Discussion du cas où l_1 et l_2 diffèrent fort peu l'un de l'autre, et où c_1 et c_2 sont de petits nombres.

13. Ce qu'il y a de caractéristique dans ce cas, c'est qu'on satisfait à l'équation quadratique (19) par une racine peu différente de l_2. Il y a donc *deux* racines de l'équation cubique primitive qui sont voisines de

[1]) Voir la représentation graphique de la fig. 4.

[2]) Voir toutefois la note 1 de la page 292, d'après laquelle le cas observé par HUYGENS n'était probablement pas le cas traité ici, mais le cas plus compliqué *C*.

l_2; l'une a déjà été trouvée tantôt et est exprimée par (18); l'autre peut aussi s'obtenir aisément par approximation et est exprimée par

$$l_2 - \frac{(c_1^2 + c_2^2)\, l' l_2}{l' - l_2}. \tag{20}$$

En première approximation cette racine est indépendante de $\Delta = l_1 - l_2$; quand les longueurs des pendules sont donc suffisamment rapprochées, sa différence avec l_2 est petite, il est vrai, mais encore plusieurs fois plus grande que Δ. C'est ce que représente la fig. 5, dans laquelle on doit encore remarquer que la troisième racine, correspondant à la principale lente, diffère peu de l'.

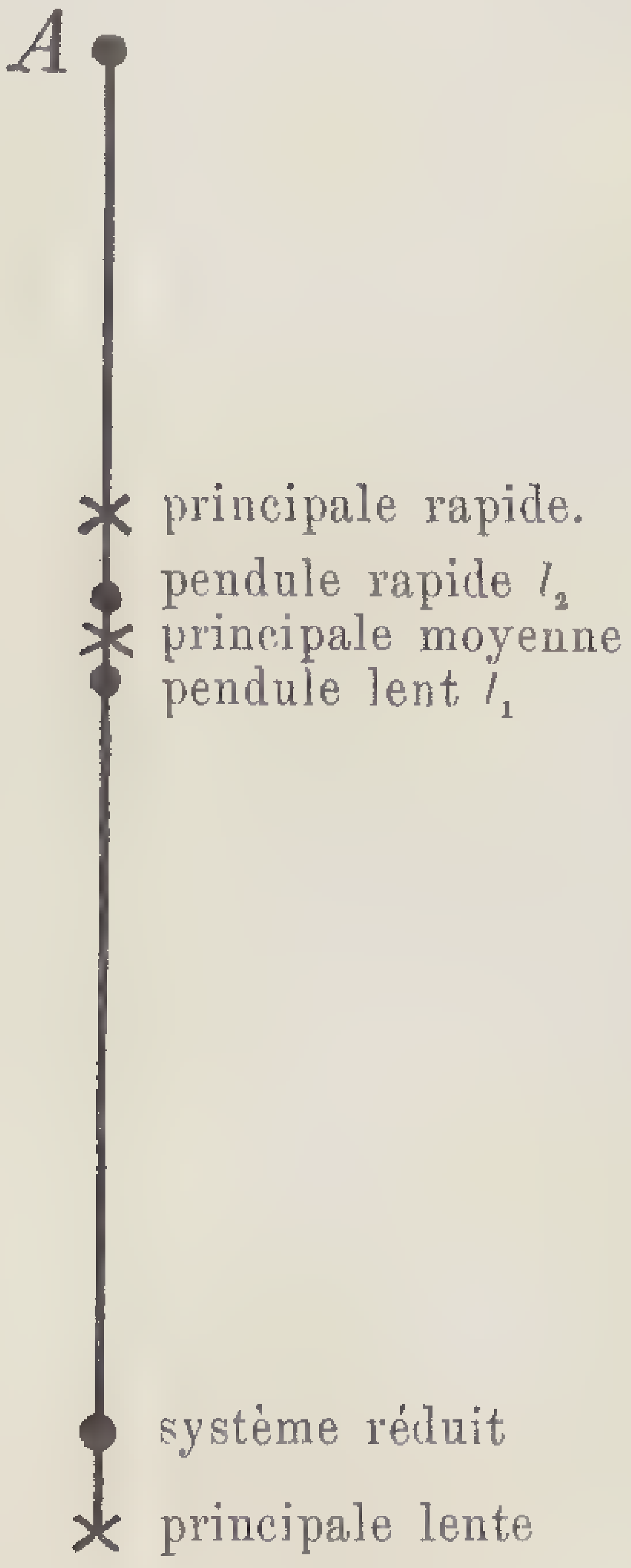


Fig. 5.

Il est maintenant possible de faire voir que les oscillations du cadre restent petites en comparaison de celles des pendules, aussi bien pour la principale rapide que pour la moyenne, *mais pas au même degré.*

Dans plus d'un cas cela résulte déjà immédiatement des équations (15); mais non dans celui où les pendules sont suspendus en des points du cadre dont le mouvement horizontal est exceptionnellement faible [1]. Dans ce cas-là nous invoquons le théorème général, dont la démonstration sera donnée au paragraphe suivant et d'où notre assertion se laisse immédiatement déduire.

Remarquons encore que dans tout le cas C les deux pendules ont généralement des amplitudes du même ordre de grandeur, aussi bien pour ce qui regarde la principale lente que pour la principale moyenne.

14. Le théorème en question peut être formulé en ces termes: *quand la longueur de pendule d'une oscillation principale se rapproche de l_1 ou l_2, la force vive du système réduit, et a fortiori celle du cadre seul, est*

---

[1]) C'est à dire quand la troisième des causes citées dans la note 2 de la page 285 occasionne la petitesse de c_1 et c_2.

toujours petite par rapport à celle du pendule correspondant à l_1 ou l_2.

Pour le démontrer, nous comparerons dans la formule (8) les trois termes: $\frac{1}{2} M' \dot{u}'^2$; $m_1 k_1 \frac{dx_1}{du'} \dot{u}' \dot{\phi}_1$ et $\frac{1}{2} m_1 a_1{}^2 \dot{\phi}_1{}^2$. Pour le rapport des deux derniers nous pouvons écrire $2 \frac{dx_1}{du'} \dot{u}' : l_1 \dot{\phi}_1$, ou bien, en vertu de l'équation (10), $2 \frac{dx_1}{du'} u'^{(m)} : l_1 \varkappa_1 = 2 \xi_1{}^{(m)} : l_1 \varkappa_1 = 2 (\lambda - l_1) : l_1$. Quand λ est donc voisin de l_1, le second terme est petit par rapport au troisième, qui peut ainsi être considéré dans ce cas comme représentant par approximation l'énergie cinétique du premier pendule.

Nous pouvons donc écrire pour le rapport de l'énergie cinétique du système réduit à celle du pendule en question [1]):

$$M' \dot{u}'^2 : m_1 a_1{}^2 \dot{\phi}_1{}^2 = M' (u'^{(m)})^2 : m_1 a_1{}^2 \varkappa_1{}^2 =$$
$$= M' (u'^{(m)})^2 (l_1 - \lambda)^2 : m_1 a_1{}^2 (\xi_1{}^{(m)})^2 = (l_1 - \lambda)^2 : c_1{}^2 l_1{}^2. \quad (12)$$

Si c_1 n'est pas petit, comme dans le cas B, la proposition est par là démontrée. Dans le cas A on substituera $\lambda = l_1 - \delta$ dans l'équation cubique (14), après quoi on trouvera en première approximation, c_2 étant aussi petit [2]), $\delta = l_1 - \lambda = c_1{}^2 l' l_1 : (l' - l_1)$; ce qui démontre aussi la proposition.

Enfin, dans le cas C qui nous occupe en ce moment, il résulte de (20) pour la principale rapide: $l_2 - \lambda = (c_1{}^2 + c_2{}^2) l' l_2 : (l' - l_2)$; en remplaçant l_1 et c_1 par l_2 et c_2 dans l'équation (21), on déduit de là l'exactitude de la proposition pour cette oscillation principale, donc aussi *a fortiori* pour la principale moyenne, au moins que c_1, tout en étant petit, ne soit beaucoup plus grand que c_2, une restriction qui n'existe pas pour la principale moyenne.

15. On peut conclure de ces remarques que dans le cas C que nous traitons maintenant les oscillations principales rapide et moyenne, une fois mises en train, subsisteront toutes deux sous l'influence des mécanismes moteurs, si les frottements dans le cadre ne sont pas trop défavorables.

---

[1]) En vertu de (10), (15) et (16), et d'après la signification de l_1, a_1 et k_1.

[2]) Dans le cas où c_1 est petit sans que c_2 le soit, la démonstration peut être fournie de la même façon, bien que l'expression de δ soit un peu moins simple.

Toutefois, si la différence de marche entre les deux horloges était primitivement très faible, la principale moyenne aurait un avantage considérable sur la principale rapide, puisque pour elle le mouvement du cadre serait encore beaucoup plus faible que pour la dernière. C'est sans doute dans cette circonstance que l'on doit voir la raison pour laquelle, dans les observations de HUYGENS aussi bien que dans les dernières observations d'ELLICOTT, l'oscillation principale moyenne se manifestait exclusivement [1]), ou du moins l'emportait de beaucoup sur les autres [2]). SAVART au contraire put réaliser les deux principales au moyen de son ressort en forme de T, aux extrémités duquel étaient suspendus des pendules à peu près identiques [3]).

Mais, outre ces deux oscillations principales, qui sont différentes tant par la durée d'oscillation que par la circonstance que le mouvement des pendules est parallèle pour l'une et antiparallèle pour l'autre, il y a encore un troisième mode de mouvement qui doit pouvoir durer indéfiniment.

16. Pour le faire voir, nous partirons encore une fois d'une oscillation composée quelconque $\omega = K'\pi' + K_1\pi_1 + K_2\pi_2$; à moins que le frottement dans le cadre ne soit excessivement faible, l'oscillation $K'\pi'$ disparaîtra rapidement. Mais si, dans le mouvement restant, K_2 est beaucoup plus petit que K_1, il est clair que les mécanismes moteurs des *deux* horloges se règleront sur la principale moyenne, puisqu'elle est la dominante dans le mouvement des deux pendules, de sorte que les moteurs ne pourront pas contribuer à entretenir la principale $K_2\pi_2$, qui

---

[1]) Chez HUYGENS. Dans ses expériences les masses des deux pendules étaient certainement petites par rapport à celles du cadre, de sorte que les nombres c_1 et c_2 étaient petits sans aucun doute et que l'on a affaire au cas C.

[2]) Chez ELLICOTT. Là doit s'être manifestée aussi la principale rapide, du moins au commencement, ainsi qu'il résulte de l'observation de l'échange d'énergie. Bien qu'ELLICOTT rapporte s'être servi de pendules fort lourds, il est probable que ses expériences aussi se rapportent au cas C. En ne l'admettant pas on comprendrait encore moins comment la prétendue parfaite égalité de marche de ses horloges s'accorde avec les interférences observées. L'existence de deux oscillations principales, qui en résulte, aurait été maintenue indéfiniment dans le cas B, et les deux horloges auraient conservé des marches différentes.

[3]) *Loc. cit.*, note 3, p. 276. Chez SAVART on avait à coup sûr $l' < l_1 = l_2$; chez lui c'est donc la principale *lente* qui joue le rôle qui nous attribuons ici, où $l' > l_1 > l_2$, à la principale rapide.

devra finir par s'éteindre à son tour; finalement il ne subsistera donc plus qu'une oscillation simple $K_1 \pi_1$, et les deux horloges suivront la marche de la principale moyenne.

Si par contre, après la disparition de la principale lente, K_1 est beaucoup plus petit que K_2, ce sera la principale moyenne qui s'éteindra, et les horloges finiront par régler leur allure sur la principale rapide.

Mais, dans le cas intermédiaire où le rapport entre K_1 et K_2 est compris entre certaines limites, il devra pouvoir se produire, dans des circonstances avantageuses, un mode de mouvement où les deux principales sont entretenues indéfiniment, chacune d'elles régissant la marche d'une des deux horloges; en effet, on déduit aisément des équations (15) qu'en général le rapport des amplitudes $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ est différent pour les deux oscillations principales [1]). Dans un pareil mouvement, les valeurs de K_1 et K_2, donc aussi leur rapport, seront régies en fin de compte par la puissance des moteurs et les frottements qui se produisent; c. à d. que ces valeurs seront indépendantes de l'état initial. D'ailleurs, les deux horloges offriront une marche différente [2]), l'un des moteurs

---

[1]) En remplaçant λ par sa valeur (18), on trouve que pour la principale moyenne $\varkappa_1 : \varkappa_2 = c_1^{-2} \xi_1(m) : c_2^{-2} \xi_2(m)$, tandis que la substitution de (20) fournit:

$$\varkappa_1 : \varkappa_2 = \left[\Delta + \frac{(c_1^2 + c_2^2)\, l' l_2}{l' - l_2} \right]^{-1} \xi_1^{(m)} : \left[\frac{(c_1^2 + c_2^2)\, l' l_2}{l' - l_2} \right] \xi_2^{(m)},$$

pour de très petites valeurs de Δ on a donc $\varkappa_1 : \varkappa_2 = \xi_1(m) : \xi_2(m)$.

[2]) Ces circonstances aussi s'écartent donc de ce que Ellicott a observé dans ses dernières expériences; ces expériences ne peuvent donc pas être considérées comme la réalisation du cas considéré, bien qu'elles s'accordent avec lui par les échanges d'énergie. Mais nous avons déjà vu qu'il existe, entre cet échange et l'assertion que les marches des deux horloges étaient parfaitement concordantes, une contradiction qu'on ne peut pas lever. Ces échanges ne peuvent en effet être expliqués que par une interférence et exigent donc une combinaison de deux oscillations de périodes différentes; mais pour que cet état de mouvement ait réellement une durée indéfinie, il faut que les deux oscillations soient entretenues chacune par un des moteurs des horloges, notamment par celui où l'oscillation correspondante domine l'autre. Voir aussi la dernière note.

Je tiens pour probable que les échanges d'énergie observés par Ellicott n'ont existé qu'au commencement, indiquant ainsi l'existence *temporaire* de la principale rapide. Les termes dans lesquels s'exprime Ellicott ne sont pas absolument en contradiction avec cette manière de voir.

entretenant la principale rapide, l'autre la moyenne. Il se produira aussi un échange périodique d'énergie.

Mais il ne sera probablement pas facile de réaliser un pareil état de mouvement, caractérisé surtout par le fait qu'une des deux horloges prend une marche bien plus rapide que si elle était installée isolément [1]). On devra choisir les conditions initiales de telle façon, que dès le commencement l'une des oscillations domine dans l'une des horloges, l'autre oscillation dans la deuxième. Cela sera d'autant plus difficile que c_1 et c_2 sont plus voisins, donc à mesure que les horloges diffèrent moins et que leur installation est plus symétrique. En effet, d'après ce qui a été dit dans la note 1 de la page 293, la différence du rapport, pour chacune des oscillations principales, des amplitudes $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ devient alors de moins en moins grande [2]).

16. Pour finir, je dirai encore comment on doit se figurer la transition du cas *A* au cas *C*. Dans le cas *A*, où les horloges ont une marche fort différente l'une de l'autre, le mode de mouvement normal est précisément celui qui, dans le cas *C*, est le plus difficilement réalisable, notamment celui où les deux horloges conservent chacune leur allure propre. Pourtant les deux autres modes de mouvement aussi sont possibles, savoir ceux où une des oscillations principales se manifeste seule; mais alors le pendule d'une des deux horloges exécute une oscillation trop faible pour mettre en mouvement le mécanisme moteur correspondant.

Si partant du cas *A* on se rapproche du cas *C*, c. à d. si l'on rend de plus en plus concordantes les marches des deux horloges, le mode de

---

[1]) Il est évident que la différence avec le cas *A* est purement quantitative. Dans les deux cas, les deux horloges vont plus vite qu'elles ne le feraient dans une installation indépendante; mais dans le cas *C*, l'accélération de l'horloge la plus rapide est beaucoup plus grande que celle de l'horloge la moins rapide (voir § 13). Il y a là une transition graduelle et le cas d'Ellicott était probablement transitoire.

[2]) L'idée que les moteurs pourraient entretenir tour à tour l'une et l'autre principale a dû être repoussée après plus ample examen. Quand on compose de la manière graphique connue deux oscillations d'amplitudes différentes et dont la durée d'oscillation est à peu près la même, on trouve bien que le mécanisme moteur agirait alternativement un peu plus vite et un peu plus lentement que ne le voudrait la durée de l'oscillation dont l'amplitude est la plus grande, mais cela ne peut jamais s'accentuer au point que le pendule prenne la marche qui correspond à l'amplitude la plus faible, fût-ce même pour quelque temps seulement.

mouvement caractérisé par une marche différente des deux horloges devient de plus en plus difficile à réaliser, et finalement il est peut-être impossible; dans les deux autres modes, au contraire, le pendule de la deuxième horloge exécute alors des oscillations dont l'amplitude va en croissant, jusqu'à ce que les écarts soient suffisants pour que le moteur correspondant entre en action; de sorte que les deux horloges prennent une marche absolument concordante, appartenant soit à la principale rapide, soit à la principale moyenne, le dernier cas se réalisant le plus facilement.

REMARQUES SUR LA DYNAMIQUE DE L'ÉLECTRON,

PAR

J. D. VAN DER WAALS Jr.

Dans la théorie des électrons on part généralement d'un système d'équations, que l'on peut écrire comme suit, quand on fait usage des unités et des notations employées par M. LORENTZ, dans ses articles pour l',,Encyclopädie der Mathematischen Wissenschaften'':

$$div\, \mathfrak{d} = \rho \tag{I}$$

$$rot\, \mathfrak{h} = \frac{1}{c}(\dot{\mathfrak{d}} + \rho\, \mathfrak{v}) \tag{II}$$

$$rot\, \mathfrak{d} = -\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{h}} \tag{III}$$

$$div\, \mathfrak{h} = 0 \tag{IV}$$

$$\mathfrak{f} = \mathfrak{d} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\, \mathfrak{h}]. \tag{V}$$

Les quatre premières équations déterminent le champ, quand le mouvement des électrons est donné; la dernière est indépendante des quatre premières et détermine le mouvement de l'électron dans un champ électromagnétique; $\rho\, \mathfrak{f}$ est la force qui agit sur la charge électrique. Mais dans l'emploi de l'équation (V) on se heurte à des difficultés particulières. Dans la mécanique, quand un corps est donné, on suppose que sa masse est connue; si l'on connaît en outre la force, on peut en déduire l'accélération et par conséquent aussi le mode de mouvement. Si l'on comprend dans $\mathfrak{f}$ toutes les forces du champ, même celles produites par l'électron, il n'y a aucune difficulté, en principe, quand on attribue à l'électron une masse réelle. Mais, si l'on suppose que l'électron n'a pas de masse réelle, l'équation (V), appliquée à un pareil électron, prend la forme: force $= 0$, sans que dans le second membre

un terme en $m \frac{d\mathfrak{v}}{dt}$ nous permette de déterminer l'accélération. Par contre, si nous ne comprenons dans $\mathfrak{f}$ que les forces extérieures, nous pouvons introduire, de la manière connue, une masse apparente m', et écrire: force $= m' \frac{d\mathfrak{v}}{dt}$. Mais cette masse apparente est inconnue, et, pour la déterminer, il faut que nous connaissions d'avance le mode de mouvement de l'électron; et dans ces conditions il est évident qu'il serait superflu d'appliquer l'équation (V).

Aussi, dans sa „Dynamik des Elektrons", M. Abraham ne se sert jamais de l'équation (V) pour déterminer le mouvement d'un électron. Il est vrai qu'il fait usage d'une équation qui, dans la notation de Lorentz et intégrée pour un espace indéfini, prendrait la forme:

$$\iiint \rho \left(\mathfrak{d} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{h}]\right) dS - \frac{1}{c} \iiint \frac{\partial [\mathfrak{d}\mathfrak{h}]}{\partial t} dS;$$

mais cette équation résulte de (I) à (IV) et n'est donc pas équivalente à (V). Le parti que l'on tire de l'équation (V), c'est qu'on s'en sert pour introduire les noms de force pour l'expression $\rho(\mathfrak{d} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{h}])$, de quantité de mouvement pour $\frac{1}{c}[\mathfrak{d}\mathfrak{h}]$, et de masse apparente pour le quotient de la force ainsi définie et de l'accélération. Mais il faut que le véritable problème, de savoir comment se meut, dans un champ déterminé, un électron de nature determinée, ait été résolu d'avance, indépendamment de ces notions.

Et pourtant il est clair qu'en général les équations (I) à (IV) ne suffisent pas pour déterminer le mouvement d'un système électrique. Dans le cas où l'on admet qu'il existe encore une masse „réelle", ou matérielle, à côté de la masse électromagnétique, il est clair que l'on ne pourra rien faire sans la notion de force. Mais même dans l'hypothèse qu'il n'y ait pas de masse véritable, — et c'est uniquement de ce cas que nous nous occuperons —, la détermination du mode de mouvement exige encore un système d'équations. En effet, l'équation (II) permettrait de déduire $\dot{\mathfrak{d}}$ si l'on connaissait $\mathfrak{v}$ à chaque instant, et inversement $\mathfrak{v}$ si $\dot{\mathfrak{d}}$ était connu, mais on n'en peut tirer les deux grandeurs à la fois. Quand on suppose que le mouvement est quasi-stationnaire, on introduit

en réalité une relation entre $\dot{\mathfrak{d}}$ et $\mathfrak{v}$, et par là le mode de mouvement est déterminé. Quand on n'a pas affaire à un mouvement quasi-stationnaire, on a besoin d'autres équations encore et on peut se servir alors de l'équation (V), mise sous la forme:

$$\iiint \rho \left\{ \mathfrak{d} + \frac{1}{c} [(\mathfrak{v} + [\mathfrak{g}\mathfrak{r}])\, \mathfrak{h}] \right\} dS = 0. \qquad (\mathrm{V}a)$$

Si l'on veut employer les notions de force et de masse, on peut dire: comme la masse réelle d'un électron est nulle, cet électron ne peut jamais être soumis à l'action d'une force. Mais on peut aussi mettre ces notions de côté, et dire tout simplement: dans un champ de forces un électron se place et se meut toujours de telle façon, qu'il soit constamment satisfait à l'équation (V*a*).

Il est vrai que cette équation a la forme: force $= 0$, sans que le second membre contienne le terme $m \frac{d\mathfrak{v}}{dt}$. Si elle peut néanmoins servir à déterminer le mouvement, cela tient à ce qu'au lieu de la force même elle contient la vitesse linéaire $\mathfrak{v}$ et la vitesse angulaire $\mathfrak{g}$; or, en général, nous pourrons disposer de ces grandeurs de telle manière qu'il soit satisfait à l'équation. Dans un certain sens la dynamique de l'électron nous ramène donc à la mécanique avant GALILÉE, suivant laquelle les forces déterminent non l'accélération, mais la vitesse. Si l'on suppose que les grandeurs $\mathfrak{d}$ et $\mathfrak{h}$ sont données partout, $\mathfrak{v}$ et $\mathfrak{g}$ sont déterminés par la situation de l'électron, et l'on obtient ainsi, pour déterminer le mouvement de l'électron, une équation différentielle du premier ordre. Mais la question se complique par le fait que $\mathfrak{d}$ et $\mathfrak{h}$ dépendent à leur tour du mouvement antérieur de l'électron; c'est cela qui fait que l'équation du mouvement de l'électron contient une intégrale, par rapport au temps, d'une fonction de $\mathfrak{v}$ et $\mathfrak{g}$, de sorte que pour déterminer le mouvement on obtient des équations intégrales, dans le genre de celles que M. SOMMERFELD [1]) a employées dans ses articles „Zur Elektronentheorie I, II et III". Il y a des cas où l'intégration peut s'effectuer et l'on obtient alors une équation fonctionnelle.

Quand le mouvement est une translation rectiligne sans rotation et que l'électron présente en outre un axe de symétrie, dont la direction coïncide avec celle du mouvement, les termes de l'équation (V*a*) qui

[1]) *Gött. Nachr.* 1904, pp. 99 et 363, et 1905 p. 201.

contiennent $\mathfrak{v}$ et $\mathfrak{g}$ s'annullent d'eux-mêmes et il ne reste plus que

$$\iiint \rho\, \mathfrak{d}\, dS = 0.$$

Maintenant il n'est plus possible de satisfaire à cette équation par un choix convenable de $\mathfrak{v}$ et $\mathfrak{g}$; la *situation* de l'électron doit être telle que cette relation soit satisfaite. Mais, par suite de la propagation des forces du champ, cette relation ne serait plus vérifiée à un instant suivant, si l'électron restait au même endroit; il faut donc que l'électron se déplace si l'on veut que la relation précédente reste vérifiée; voilà comment il se fait que cette équation détermine aussi la vitesse, bien que cette grandeur même n'y figure pas.

Cette dernière remarque peut servir à rendre plus compréhensibles les résultats de M. Sommerfeld, relatifs à un mouvement avec une vitesse plus grande que celle de la lumière, et le but principal de ma présente communication est d'entrer dans quelques détails à ce sujet. Dans la suite je représenterai par $\mathfrak{V}$ une vitesse plus grande que celle de la lumière, par $\mathfrak{v}$ une vitesse plus petite.

Nous reconnaissons immédiatement que M. Sommerfeld avait tort de croire que la vitesse $\mathfrak{V}$ d'un électron mobile s'abaisserait immédiatement à $\mathfrak{v}$, si la force motrice cessait subitement d'agir à l'instant t. En effet, si l'on se figure que $\mathfrak{d}$ soit séparé en deux parties, le champ extérieur $\mathfrak{d}_1$ et le champ même de l'électron $\mathfrak{d}_2$, on avait avant l'instant t:

$$\iiint \rho(\mathfrak{d}_1 + \mathfrak{d}_2)\, dS = 0;$$

mais, comme une force motrice était nécessaire, $\iiint \rho\, \mathfrak{d}_1\, dS$, donc aussi $\iiint \rho\, \mathfrak{d}_2\, dS$ *ne sont pas* nuls individuellement. Dans ces conditions il n'y a aucune vitesse pour laquelle $\iiint \rho\, \mathfrak{d}_2\, dS$ puisse s'annuler momentanément, de sorte qu'il n'y a pas moyen de satisfaire à l'équation (Va) quand $\mathfrak{d}_1$ devient subitement nul.

Si l'on se figure que la vitesse $\mathfrak{V}$ d'un électron s'abaisse tout à coup à $\mathfrak{v}$, la force extérieure nécessaire pour que cela se produise ne s'annulle pas subitement, mais elle conserve encore la même valeur pendant un moment, pour varier ensuite graduellement, conformément au nouveau mode de mouvement. La même remarque s'applique à tout changement brusque de vitesse (à condition que le mouvement soit rectiligne et que

l'électron possède la symétrie requise). C'est ce que M. SOMMERFELD a démontré, par un calcul complet de la force, dans le cas où la vitesse initiale est nulle. Nous reconnaissons ici encore une fois l'analogie entre la dynamique de l'électron et une mécanique où l'on n'admettrait pas d'inertie: pour produire une variation brusque de vitesse, non seulement il ne faut pas que la force soit infiniment grande, mais la force active avant le changement peut même subsister sans modification aucune au moment où la variation se produit.

Il n'y a rien d'étonnant à ce que nous ne trouvions aucun mouvement possible pour un électron à vitesse $\mathfrak{V}$, quand la force extérieure cesse d'agir tout à coup. Cela est tout aussi impossible d'ailleurs pour un électron se mouvant avec une vitesse $\mathfrak{v}$: quand cet électron a une accélération, de sorte qu'il est soumis à une force, et que cette force est brusquement annulée, il n'est pas possible de satisfaire immédiatement à l'équation (Va). Aussi la disparition soudaine de la force extérieure constitue-t-elle une hypothèse impossible. Même une accélération infiniment grande ne donnerait pas un mode de mouvement possible. Car la force intérieure dépend uniquement du mouvement antérieur et non de la vitesse ou de l'accélération momentanées. Le résultat obtenu par M. SOMMERFELD, qu'un mouvement avec $\frac{\partial \mathfrak{v}}{\partial t} = \infty$ n'exigerait aucune force extérieure, n'est donc autre chose qu'une répétition en d'autres termes d'un résultat déjà trouvé précédemment, que pour un électron dont la vitesse passe brusquement (c. à d. avec une accélération infiniment grande) de $\mathfrak{v}$ à $\mathfrak{V}$ la force est encore nulle au premier instant. Mais, si l'on part d'une vitesse uniforme $\mathfrak{V}_1$ et qu'on la laisse devenir subitement $\mathfrak{V}_2$, la force ne devient pas nulle, même pour cette accélération infiniment grande, mais elle commence par conserver la valeur qui correspond à la vitesse constante $\mathfrak{V}_1$.

On pourrait maintenant se demander ce qui arrive quand la force, agissant sur un électron animé d'une vitesse $\mathfrak{V}$, ne s'annulle pas immédiatement mais graduellement. M. SOMMERFELD dit tout simplement que la diminution brusque de la vitesse à $\mathfrak{v}$, qu'il prévoit dans le cas d'une force qui cesse brusquement d'agir, fait place ici à une diminution graduelle. Mais, comme nous venons de voir que sa prévision dans le cas d'une annulation brusque de la force était inexacte, nous avons bien le droit de nous attendre à ce que cette nouvelle prévision ne soit pas non plus vérifiée. Ce doute est d'autant plus justifié que M. SOMMERFELD a

trouvé une valeur négative pour la masse apparente d'un électron qui se meut avec une vitesse $\mathfrak{V}$; ce qui tendrait à faire croire qu'une diminution de la force doit provoquer une accélération du mouvement. Tel n'est pourtant pas le cas; on voit donc combien il est dangereux d'introduire dans le domaine de la dynamique de l'électron la notion de masse, qui lui est essentiellement étrangère.

La masse négative que M. Sommerfeld attribue à l'électron n'a pas d'autre signification que ceci, que l'électron, pour se mouvoir avec une vitesse $\mathfrak{V}_1$, a besoin d'une force plus grande, dans le cas où, dans le temps qui vient de s'écouler, la vitesse était en moyenne plus grande que $\mathfrak{V}_1$ que dans le cas où elle était plus petite. Plus était grande la vitesse dans l'intervalle de temps dont l'influence se fait encore sentir, et plus grande doit être la force [1]). Mais il ne résulte pas de là que, si je fais diminuer la vitesse dans la suite, de sorte que le mouvement n'est retardé que dans la suite, cela exige une plus grande force.

Au contraire, quand la vitesse est descendue à $\mathfrak{V}_2 < \mathfrak{V}_1$, la vitesse a été plus petite que $\mathfrak{V}_1$ dans l'intervalle actif et la force $\mathfrak{F}$ est plus petite que $\mathfrak{F}_1$, correspondant à la vitesse uniforme $\mathfrak{V}_1$. Je ferai remarquer en passant qu'inversement nous ne pouvons pas poser comme règle générale que, si la force s'abaisse graduellement à zéro, la vitesse doit aussi diminuer graduellement jusqu'à $\mathfrak{o}$. Il en est bien ainsi si $\dfrac{d\mathfrak{F}}{dt}$ est une fonction continue de t; mais si la courbe qui représente $\mathfrak{F}$ comme une fonction de t présente un point anguleux, la vitesse ne varie pas en ce point d'une manière continue, mais prend brusquement une autre valeur.

Ainsi donc une diminution de vitesse va de pair avec une diminution de la force, et inversement. A ce point de vue un électron à vitesse $\mathfrak{V}$ se comporte donc comme un corps à masse *positive*.

Bien que je croie que dans ce qui précède la manière dont se comporte un électron est exactement esquissée en grands traits, et quoique le calcul complet du mouvement soit rendu impossible par la grande complication des formules, je désire pourtant faire voir, dans un cas bien

---

[1]) Cette règle est donnée par M. Sommerfeld, bien qu'il résulte de ses calculs qu'elle n'est pas tout à fait générale. Néanmoins, dans la plupart des cas, elle donne en grands traits une idée exacte de la valeur que la force doit prendre.

simple, que la force nécessaire pour obtenir un mouvement déterminé est d'accord avec ce qui vient d'être dit. Je me figure un électron qui se meut pendant un certain temps avec une vitesse constante $\mathfrak{V}$. A l'instant $t = 0$ il prend soudain une accélération p. Pour rendre possible le calcul, j'admettrai que nous pouvons appliquer les formules pour un mouvement quasi-stationnaire. J'examine maintenant quelle est la force à un instant t dans le 1^er^ intervalle [1]), donc $t > \tau'$. Le calcul n'offre rien de particulier et peut être effectué entièrement de la manière indiquée par M. SOMMERFELD. Après avoir introduit les approximations pour un mouvement quasi-stationnaire, nous pouvons séparer partout les termes qui sont les mêmes que si la vitesse $\mathfrak{V}$ restait invariable de ceux qui doivent être attribués à l'accélération. Appelons $\mathfrak{F}_1$ la force qui agirait dans le cas d'une vitesse constante, et $\mathfrak{F}_2$ le terme supplémentaire nécessaire pour l'accélération. Nous trouvons alors:

$$-\frac{32\pi a^4}{3\varepsilon^2}\mathfrak{F} = -\frac{32\pi a^4}{3\varepsilon^2}\mathfrak{F}_1 - \frac{8}{5}\frac{ac^2}{v^2}\frac{pt^2}{4} +$$

$$+ p\frac{c}{2v^2(v+c)}\int_0^{x_1}\left(2\phi + x\frac{d\phi}{dx}\right)xdx - p\frac{c}{v^3}\int_0^{x_1}\phi\, x\, dx -$$

$$-pt\frac{c}{v^2}\int_0^{x_1}\left(2\phi + x\frac{d\phi}{dx}\right)dx + pt\frac{c(v-2c)}{v^3}\int_0^{x_1}\phi\, dx -$$

$$-pt^2\frac{c(v+c)}{2v^2}\int_{x_1}^{2a}\left(2\phi + x\frac{d\phi}{dx}\right)\frac{1}{x}dx + pt^2\frac{c^2(v+c)}{v^3}\int_{x_1}^{2a}\phi\frac{1}{x}dx +$$

+ *six* autres intégrales encore, que l'on obtient en remplaçant partout, dans les précédentes, c par $-c$ et x_1 par x_2.

Voici quelle est la signification des diverses lettres: a est le rayon de l'électron sphérique, que l'on se figure chargé d'une façon homogène avec une densité cubique; ε la charge, c la vitesse de la lumière, v la valeur numérique de $\mathfrak{V}$, ϕ la fonction

[1]) SOMMERFELD, III, p. 206.

$$2a - x + \frac{1}{20}\frac{x^3}{a^3};$$

$$x_1 = (v + c)\,t + \frac{1}{2}pt^2, \qquad x_2 = (v - c)\,t + \frac{1}{2}pt^2.$$

Dans les expressions pour x_1 et x_2 on peut d'ailleurs négliger $\frac{1}{2}pt^2$.

Sans effectuer complètement les intégrations, nous pouvons en déduire:

1°. A mesure que t se rapproche de zéro, $\mathfrak{F}$ tend vers $\mathfrak{F}_1$. Pour donner tout à coup une accélération on n'a donc pas besoin d'augmenter subitement la force extérieure, comme c'est le cas pour un corps à masse positive, ni de la diminuer, comme ce serait le cas si le corps avait une masse négative; la force peut rester invariable au commencement.

2°. les termes contenant la première puissance de t font défaut et $\left(\frac{d\mathfrak{F}}{dt}\right)_{(t=0)} = 0$. La courbe $\mathfrak{F} = F(t)$ ne présente donc pas même un point anguleux, ce qui est d'accord avec la remarque faite ci-dessus, qu'il ne se présente un point anguleux que dans le cas où la vitesse varie d'une manière discontinue.

3°. Si nous examinons le signe du terme supplémentaire dans le cas où t est très petit, nous n'avons à prendre en considération que les termes en t^2. Il y aurait aussi des termes en $t^2 \log t$, mais on reconnaît que leurs coefficients s'annullent. Si l'on intègre aussi loin que cela est nécessaire, on trouve:

$$\left\{ + \frac{1}{3}\frac{c^2}{v^2} + \frac{c^2(v^2 - c^2)}{v^3} \log \frac{v + c}{v - c} \right\} 2\,apt^2.$$

Comme $+\mathfrak{F}$ est la force du champ propre de l'électron, $-\mathfrak{F}$ est la force extérieure nécessaire. Nous voyons ainsi que le terme supplémentaire a le même signe que p, de sorte qu'une accélération exige une augmentation de la force extérieure, un ralentissement une diminution.

Nous voyons donc que la façon dont se comportent les électrons qui se meuvent avec une vitesse $\mathfrak{V}$, bien qu'elle diffère considérablement, à plus d'un point de vue, de celle des corps soumis aux lois de la mécanique ordinaire, ne présente toutefois en aucune manière le caractère paradoxal que l'on déduirait de l'expression „masse négative"; rien ne

nous empêche donc d'admettre que les électrons puissent réellement se conduire de cette façon. Aussi me semble-t-il qu'il n'y a pas lieu d'admettre avec M. Wien [1]) une déformation de l'électron en mouvement, de telle manière qu'une vitesse $\mathfrak{V}$ soit exclue a priori, comme exigeant une quantité d'énergie infiniment grande.

Pour finir je désire faire une remarque à propos des séries que l'on constate dans les spectres d'émission des éléments. Les équations du mouvement de l'électron sont des équations intégrales ou fonctionnelles, que l'on peut développer sous forme d'équations différentielles d'ordre infiniment élevé. Aussi la solution contient-elle des constantes en nombre indéfini. Si les équations sont linéaires, ces constantes représentent les amplitudes et les phases de vibrations harmoniques, de sorte que le système peut vibrer avec un nombre infiniment grand de périodes [2]). Il est tout naturel de voir une pareille série de périodes dans celles d'une série de raies spectrales; c'est ce qu'a fait M. Sommerfeld. Cette manière de voir présente ce grand avantage, qu'il n'est pas nécessaire d'attribuer à l'atome un degré de liberté pour chaque raie spectrale; l'atome ne possèderait plus que des degrés de liberté en nombre égal à celui des séries dans son spectre.

Toutefois M. Sommerfeld voudrait expliquer ces séries par des vibrations qui ne sont pas influencées par des forces extérieures. Les périodes qu'il trouve ainsi ne correspondent pas à celles de vibrations lumineuses. Il me semble qu'on pouvait s'y attendre a priori. En effet, les vibrations lumineuses ne partent pas d'électrons isolés, mais sont caractéristiques pour des atomes ou des ions positifs et sont régies par les forces qui y retiennent l'électron. Mais ces forces ne permettent pas non plus d'expliquer les séries spectrales, sans que nous comprenions mieux qu'à présent la nature de l'électron et la façon dont ces forces

[1]) W. Wien, Über Elektronen. Vortrag gehalten auf der 77 Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Meran, p. 20.

[2]) Voir aussi *Versl. Kon. Akad. Amst.*, mars 1900, p. 638. Je croyais alors à tort que la solution ainsi trouvée différait de celle que j'avais développée d'abord à l'aide des intégrales de Fourier.

agissent. En effet, si nous introduisons dans les équations du mouvement de l'électron ce qu'on appelle la force quasi-élastique, nous n'avançons guère. Pour le reconnaître, nous n'avons qu'à mettre sous forme d'équation différentielle l'équation du mouvement translatoire d'un électron, ainsi que M. LORENTZ l'a fait p. ex. dans l'équ. 73, p. 190 de son article sur la théorie des électrons dans l'Encycl. der Math. Wiss. V 14. Si nous introduisons la force élastique $-fx$, nous pouvons représenter cette équation par

$$fx + A_1 \frac{d^2x}{dt^2} + A_2 \frac{d^3x}{dt^3} + A_3 \frac{d^4x}{dt^4} + \ldots = 0.$$

Puisque j'ai uniquement en vue l'ordre de grandeur, j'ai représenté simplement les coefficients par A. Si l'on ne considère que cet ordre de grandeur, le rapport de deux A's successifs est $\frac{A_2}{A_1} = \frac{a}{c}$.

La solution de cette équation est $x = \Sigma\, ce^{st}$, où s est une racine de l'équation

$$f + A_1 s^2 + A_2 s^3 + A_3 s^4 + \ldots = 0.$$

Cette équation a deux espèces de racines: 1°. deux racines pour lesquelles les autres termes sont petits par rapport à $f + A_1 s^2$; elles représentent les vibrations lumineuses ordinaires; 2°. un nombre indéfini de racines tellement grandes que l'on peut négliger f vis à vis des autres termes. Il faut donc pour ces racines que s soit de l'ordre $\frac{c}{a}$ et T de l'ordre $\frac{a}{c}$. L'existence du terme f a peu d'influence sur ces racines. Les vibrations que nous trouvons ainsi sont donc presque indépendantes de la force quasi-élastique et pourraient donc être effectuées presque de la même façon par des électrons isolés. Nous pouvions nous attendre à trouver des périodes de l'ordre $\frac{2a}{c}$, ce qui représente le temps nécessaire à une force, se propageant avec la vitesse de la lumière, pour parcourir le diamètre de l'électron. Les vibrations ainsi trouvées ont donc des périodes de même ordre que les vibrations

rotatoires, dont MM. Herglotz [1]) et Sommerfeld sont parvenus, dans leurs mémoires importants, à déterminer exactement les périodes.

De cette façon nous n'expliquons donc pas les séries de raies spectrales. Il faut cependant que les périodes des vibrations propres aient aussi une signification physique. Il se peut que nous les verrions paraître si nous parvenions à projeter le spectre du rayonnement de Röntgen.

[1]) Herglotz, *Gött. Nachr.*, 1903.

SUR LES BACTÉRIES QUI EMPLOIENT LE MÉTHANE COMME NOURRITURE CARBONÉE ET COMME SOURCE D'ÉNERGIE

(avec planche III)

PAR

N. L. SÖHNGEN.

Le méthane est un produit de décomposition de la cellulose, que la vie microbienne met continuellement en liberté dans les eaux et dans le sol. Depuis que la vie végétale est devenue possible sur notre planète, ce gaz doit s'être formé en énormes quantités, et cependant notre atmosphère n'en contient que des traces.

Comme il résiste à toutes les influences chimiques, sa disparition par voie chimique est fort peu probable.

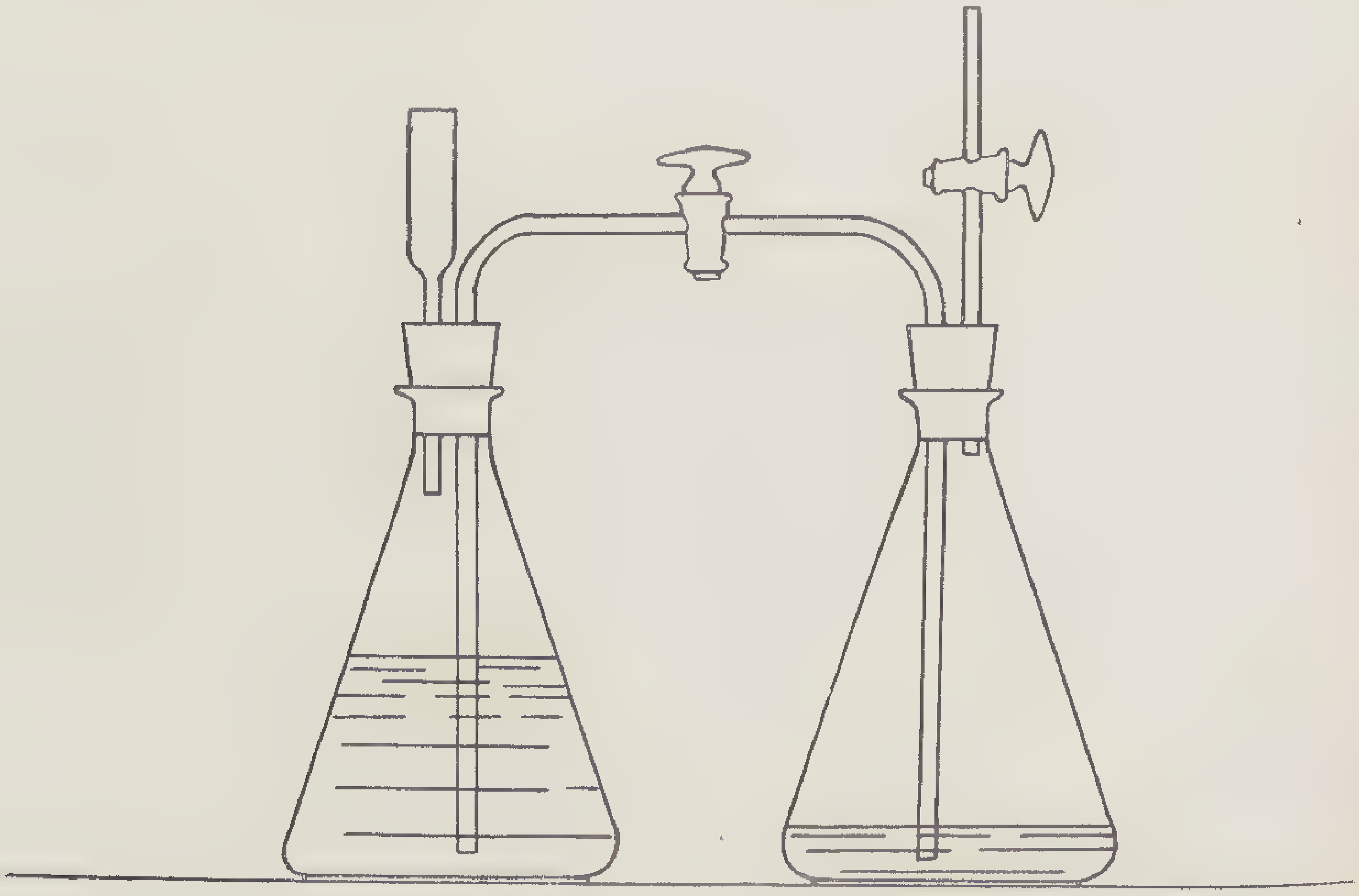
Comme l'oxydation du méthane, avec formation d'anhydride carbonique et d'eau, est un processus par lequel une grande quantité d'énergie est mise en liberté, il était tout naturel de chercher s'il y a par hasard des organismes qui sont adaptés à cette source d'énergie.

J'ai examiné en premier lieu si des plantes vertes étaient capables de faire disparaître ce gaz à la lumière; j'ai choisi à cet effet quelques plantes aquatiques, qui me paraissaient offrir le plus de chances de succès, parce que la formation de méthane est un processus anaérobie qui se manifeste surtout dans les eaux stagnantes.

J'ai réellement obtenu un résultat positif, notamment avec diverses espèces, telles que *Callitriche stagnalis*, *Potamogeton*, *Elodea canadensis*, *Batrachium*, *Hottonia palustris*, *Spirogyra*. Une des expériences avec *Hottonia palustris*, exposé à la lumière, donna p. ex. comme résultat que cette plante, placée dans un ballon rempli d'eau, renversé avec le col dans une cuvette, et où étaient introduits en outre 500 cm^3. de méthane et 500 cm^3. d'oxygène, avait fait disparaître tout le méthane en deux semaines, du 7 au 21 mai 1905.

Même dans l'obscurité j'ai pu constater avec certitude une absorption de méthane.

Il est vrai que le temps qui s'écoulait avant que le processus devint sensible était fort différent dans les diverses expériences avec une même espèce de plante; mais une fois qu'il était mis en train, le processus s'achevait toujours avec grande rapidité. Je remarquai d'ailleurs que par un nettoyage soigneux des plantes le commencement de l'absorption était considérablement retardé, alors qu'on se serait plutôt attendu



à constater une accélération, si la plante absorbait elle-même le méthane; et lorsque j'eus constaté que l'absorption ne commençait à se produire que quand le liquide se recouvrait d'une couche mucilagineuse, il devint évident que l'oxydation n'était pas produite par la plante verte, mais par des microbes qui avaient été introduits avec elle.

Afin de pouvoir examiner le processus de plus près, j'ai construit un appareil, me permettant de suivre l'absorption tant au point de vue qualitatif que quantitatif.

Il consiste en deux ballons d'Erlenmeyer de 300 cm^3. environ, pourvus tous deux d'un bouchon en caoutchouc percé de deux ouvertures, et reliés par un tube de verre deux fois recourbé, pénétrant jusqu'au fond des deux ballons et muni au milieu d'un robinet en verre. L'un des deux ballons, celui où s'opérera la culture, porte en outre un

tube à robinet, servant à introduire le mélange des gaz; l'autre ballon porte un tube avec tampon d'ouate.

Voici maintenant comment j'ai opéré. Pour obtenir une culture accumulatrice, je remplis entièrement le premier ballon avec le liquide de culture suivant:

Eau distillée	100
K^2HPO^4	0,05
NH^4Cl	0,1
$MgNH^4PO^4$	0,05
$CaSO^4$	0,01,

et je l'infecte au moyen de terreau, ou d'eau provenant d'un égoût ou d'un canal; ce sont ces eaux qui donnent la croissance la plus rapide. Puis j'introduis par le robinet, par l'intermédiaire d'une burette à gaz, un mélange connu d'oxygène et de méthane. Ce mélange gazeux refoule le liquide vers le deuxième ballon, et quand il ne reste plus dans le premier qu'une couche liquide de 1 cm. d'épaisseur environ, je ferme le robinet de communication et enfin le robinet adducteur.

Je cultive vers 30° à 34° C. Au bout d'un certain temps, variant de 2 à 4 jours, on observe sur le liquide une peau qui gagne bientôt en épaisseur et prend alors une légère teinte nettement rosée. Sous la peau il commence alors aussi à se présenter, dans le liquide primitivement clair, un trouble sensible occasionné par les microbes qui se nourrissent des cadavres de bactéries de la pellicule. Il se développe dans le liquide et dans la pellicule un grand nombre d'amibes et de monades, sans doute aux dépens des bactéries du méthane, puisqu'ils ne disposent d'aucune autre nourriture. Dans le deuxième ballon il ne se forme pas de peau sur le liquide.

Les transports dans un liquide de même espèce réussissent très facilement, et la peau se forme alors plus rapidement; surtout quand on emploie du terreau comme matière d'infection.

Quand on analyse le mélange gazeux au bout d'une semaine p. ex., on constate que le méthane a disparu en totalité ou en partie, tandis qu'il s'est formé une quantité considérable d'anhydride carbonique.

Quand on examine la pellicule bactérienne au microscope, on reconnaît qu'elle est constituée pour la plus grande partie par une seule espèce de bactéries, dont il est prouvé qu'il est réellement le microbe

qui fait disparaître le méthane. Il se montre sous la forme de bâtonnets courts et gros, immobiles dans la peau mucilagineuse, mobiles ou immobiles dans des cultures sur plaque.

Dans les cultures les diverses bactéries sont agglutinées en une membrane par une couche de mucus.

La longueur de cette bactérie, que j'appellerai provisoirement *Bacillus methanicus*, est de 4 à 5 μ, son épaissseur 2 à 3 μ.

Il n'est pas certain que cette espèce n'ait pas encore été découverte et décrite dans d'autres conditions de culture, sans que sa propriété de se nourrir avec du méthane ait été remarquée.

Des recherches plus détaillées devront apprendre s'il n'y a qu'une seule bactérie du méthane, ou s'il y en a plusieurs qui possèdent le même pouvoir de décomposer ce gaz [1]).

Le moyen le plus rapide d'obtenir une culture pure de la bactérie du méthane, c'est de cultiver sur de l'agar préalablement lavé, et contenant les sels inorganiques nécessaires, à une température de 30° C. environ et dans une atmosphère formée de méthane pour un tiers et d'air pour les deux tiers; on en remplit un exsiccateur dans lequel on dispose les plaques pour la culture.

En étendant sur ce terrain une jeune pellicule du liquide de culture, on obtient déjà au bout de deux jours des colonies pures, présentant un léger trouble; ces colonies sont tellement grandes qu'on les reconnaît immédiatement à l'oeil nu, au bout de quelques temps elles s'entourent d'un mucus épais et prennent une teinte rose clair.

Quand on inocule assez tôt une de ces colonies dans l'appareil décrit tantôt, on obtient au bout de quelques jours une nouvelle peau de bactéries.

Comme le méthane est la seule source de carbone ajoutée à la culture, il doit servir à la fois comme nourriture et comme source d'énergie.

La quantité d'anhydride carbonique contenu dans le ballon de culture permet de déterminer la quantité de méthane qui a servi comme source d'énergie.

La quantité de méthane employée comme source de carbone dans la formation du corps des bactéries peut être déterminée en retranchant

[1]) M. H. Kaserer (*Zeitschr. f. d. landwirtsch. Versuchswesen in Oesterreich*, 8, 789, 1905) mentionne l'existence de bactéries pouvant se nourrir de méthane, mais ne donne aucun détail.

le volume d'anhydride carbonique formé, exprimé en cm.^{3}, du volume de méthane disparu.

Dans une de mes expériences j'ai trouvé, après deux semaines de culture et après avoir additionné successivement à 120 cm.^{3} du liquide de culture 225 cm.^{3} CH^4 et 320,7 cm.^{3} O^2:

78 cm.^{3} CO^2
plus de méthane
172 cm.^{3} O^2.

Le liquide de culture contenait en dissolution 21 cm.^{3} d'anhydride carbonique, de sorte que 126 cm.^{3} de méthane avaient servi à former les corps des bactéries et $78 + 21$ cm.^{3} CH^4 avaient été consommés pour la respiration, par laquelle 148,7 cm.^{3} d'oxygène avaient aussi été absorbés.

Une deuxième expérience donna comme résultat, après addition successive de 200 cm.^{3} CH^4 et 331 cm.^{3} O^2 à 108,5 cm.^{3} de liquide, au bout de deux semaines:

72,8 cm.^{3} CO^2
39 cm.^{3} CH^4
138 cm.^{3} O^2,

tandis que le liquide contenait en dissolution 18 cm.^{3} d'anhydride carbonique. Ici 70,2 cm.^{3} CH^4 avaient donc servi à la construction des corps des bactéries, tandis que 90,8 cm.^{3} de CH^4 avaient été transformés en CO^2.

J'ai fait en outre deux expériences d'oxydation avec du permanganate de potasse et acide sulfurique, afin de démontrer qu'il s'était accumulé une grande quantité de matière organique dans le liquide de culture.

Ainsi p. ex. 100 cm^3. du liquide de culture précédent décomposaient:

avant la culture	0	cm^3.	$\frac{1}{10}$ norm.	$KMNO^4$;
après „	48,3	„	„	„ .

Une deuxième épreuve a donné:

avant la culture	0	cm.^{3}	$\frac{1}{10}$ norm.	$KMNO^4$;
après „	26,5	„	„	„ .

Quoique grossière cette détermination donne néanmoins un résultat convaincant.

On voit par ce qui précède que le méthane est le point de départ d'une flore microbienne relativement riche. Ainsi que je l'ai dit plus haut, on observe bientôt des amibes et des monades, qui vivent aux dépens des bactéries nourries par le méthane.

Par là le méthane a sans aucun doute une certaine importance pour la pêche, car cette flore microbienne constitue à coup sûr une partie de la nourriture des poissons.

Delft, Laboratoire de Microbiologie de l'Université technique.

Troisième Livraison.

M. W. Beijerinck. Une sarcine de fermentation anaérobie obligatoire........... Page 199
R. Sissingh. Notes sur la réflexion métallique.............................. „ 206
J. J. van Laar. Sur l'allure des courbes spinodales et des courbes de plissement.. „ 224
W. Einthoven. Le télécardiogramme.. „ 239
D. J. Korteweg. Les Horloges sympathiques de Huygens, les phénomènes connexes, et les oscillations principales et composées que présentent deux pendules fixés à un mécanisme à un seul degré de liberté........................... „ 273
J. D. van der Waals Jr. Remarques sur la dynamique de l'électron............ „ 296
N. L. Söhngen. Sur les bactéries qui emploient le méthane comme nourriture carbonée et comme source d'energie.. „ 307

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

Série II, Tome XI. 4e et 5e Livraisons.

3710

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE,

avec la collaboration des Membres de la Société.

LA HAYE
MARTINUS NIJHOFF.
1906.

LES CHROMATES ALCALINS

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

1. Introduction.

Je me suis proposé, dans ce travail, d'examiner comment se comportent les chromates et quelles sont les transformations qu'ils peuvent subir. J'ai choisi à cet effet les chromates de lithium, de sodium, de potassium et d'ammonium, parce qu'ils forment non seulement des monochromates et des bichromates, mais des chromates d'ordre plus élevé encore. Je traiterai plus tard les chromates de rubidium, que je suis en train d'étudier en collaboration avec M. H. Filippo.

2. Analyse des solutions.

Prenons par exemple une solution de chromate de sodium, soit dans une dissolution aqueuse de soude caustique, soit dans une dissolution d'anhydride chromique. Une pareille solution peut être considérée comme composée des trois constituants: eau, anhydride chromique et oxyde de sodium. Il s'agit de déterminer la concentration de deux des constituants, dans notre cas les deux derniers.

J'ai déterminé la teneur en acide chromique par la méthode bien connue de titration. J'ai ajouté à la solution d'abord de l'iodure de potassium et puis de l'acide sulfurique dilué; l'iode mis en liberté fut titré au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium.

Dans quelques cas j'ai réduit l'anhydride chromique, puis précipité et pesé sous forme de Cr^2O^3.

La quantité d'oxyde de sodium, je l'ai déterminée de diverses manières.

1°. J'ai pesé une certaine quantité de la solution, que j'ai évaporée à deux reprises, avec un excès d'acide sulfureux, au bain-marie dans un grand creuset en platine, et calciné ensuite jusqu'à ce que le poids fût devenu constant. Le résidu se compose alors de Cr^2O^3 et Na^2SO^4. Comme la teneur en CrO^3 était déjà déterminée, je connaissais la quantité de Cr^2O^3, donc aussi celle de Na^2SO^4.

Dans quelques cas j'ai séparé les deux constituants dans le résidu de la calcination et j'ai déterminé ainsi directement les quantités de Cr^2O^3 et Na^2SO^4. Il est notamment possible de dissoudre le sulfate de sodium dans l'eau chaude et de recueillir ensuite Cr^2O^3 sur un filtre.

Je dois pourtant faire observer, à ce propos, que bien souvent l'oxyde de chrome est dans un état de division tel, que le liquide qui passe par le filtre est trouble. Pour éviter cette difficulté, il est recommandable d'ajouter une petite quantité connue d'une solution de sulfate de chrome et de précipiter par l'ammoniaque; les fines particules en suspension sont alors entraînées par le dépôt d'oxyde de chrome colloïdal, et l'on obtient un filtrat clair.

2. Comme le monochromate est neutre vis à vis de la phénolphtaléine, on peut baser là-dessus une deuxième méthode de détermination; cette méthode de titration, je l'ai appliquée dans la plupart des cas parce qu'elle conduit rapidement au but. On doit distinguer deux cas, suivant que la solution contient, par rapport au monochromate, un excès d'oxyde de sodium ou un excès d'anhydride chromique.

a. La solution contient un excès d'anhydride chromique.

On ajoute petit à petit une solution titrée d'hydroxyde de baryum, tout en secouant énergiquement, jusqu'à ce qu'on ait un faible excès de cette solution, et on laisse reposer pendant quelque temps. Puis, en titrant à l'acide sulfurique, on détermine l'excès de baryte en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur.

Le titre de la solution de baryte fut déterminé d'une manière analogue avec une quantité pesée de bichromate de potasse. Cette titration fournissait alors la quantité d'acide chromique libre, et, comme la quantité totale d'acide chromique avait été déterminée par une des méthodes que nous venons de voir, on connaissait aussi la quantité d'anhydride chromique combinée à l'oxyde de sodium, de sorte qu'on pouvait déduire de là la quantité de cet oxyde.

b. La solution contient un excès d'hydroxyde de sodium.

On titre au moyen d'acide sulfurique l'excès d'oxyde de sodium, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. Comme on a déterminé l'anhydride chromique, on connaît aussi la quantité d'oxyde de sodium qui y est combinée, et, comme la quantité d'oxyde de sodium libre est fournie par la titration à l'acide sulfurique, on déduit de là aussi la masse totale.

J'ai procédé d'une autre manière pour les solutions contenant de l'ammoniaque. Pour déterminer la quantité d'ammoniaque, j'ai sursaturé de potasse caustique une partie de la solution; puis j'ai distillé la solution et j'ai recueilli dans une solution titrée d'acide sulfurique l'ammoniaque qui se dégageait.

J'ai déterminé l'acide chromique par la méthode que je viens de décrire; dans quelques cas cependant j'ai opéré de la manière suivante. Une quantité pesée de la solution fut évaporée au bain-marie, dans un grand creuset en platine, avec un excès d'acide sulfureux; j'ai calciné ensuite pour éliminer les sels ammoniacaux et j'ai pesé le résidu (Cr^2O^3).

3. Analyse des phases solides.

Quand on parvient à séparer complètement les sels solides de leur eau mère, il est aisé de déterminer leur composition par une des méthodes précédentes. Mais en général il est difficile de débarrasser les cristaux complètement de leur solution et de les obtenir purs. Voila pourquoi j'ai appliqué la méthode qui permet d'analyser des cristaux, sans qu'il soit nécessaire de les séparer de leur eau-mère. Cette méthode, je l'ai déjà décrite brièvement à une autre occasion [1]; depuis elle a été appliquée dans diverses recherches dans notre laboratoire.

Supposons que la solution dans laquelle se trouve la substance solide est un mélange ternaire. On analyse d'abord une partie de la solution; puis on enlève autant que possible l'eau mère, et l'on soumet à l'analyse la substance solide avec la solution encore adhérente, ce que j'appellerai le reste.

On représente maintenant, de la façon ordinaire, la solution et le

---

[1]) *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 11, 75, 1893.

reste par des points dans un diagramme triangulaire. Si l'on réunit ces deux points par une droite, il est clair que la substance solide doit être représentée par un point sur cette droite, notamment sur son prolongement au-delà du point qui représente le reste.

Soit p (fig. 1) la solution et q le reste; la phase solide doit être représentée par un point de la droite pq, compris entre q et le point d'intersection avec le côté E-Li^2O du triangle.

Si l'on dispose encore d'un deuxième liquide avec la substance inconnue, on peut analyser de nouveau la solution et le reste et l'on obtient une deuxième droite, p. ex. rs (fig. 1). Le point d'intersection de ces deux droites représente alors la composition du corps solide inconnu.

Mais il n'est pas toujours nécessaire de déterminer deux pareilles droites de conjugaison; dans certains cas une seule droite de conjugaison suffit. Ainsi p. ex. quand on sait que la substance est un hydrate de l'oxyde de lithium, il ne reste plus qu'à déterminer la teneur en eau. Si l'on connaît donc une droite de conjugaison, p. ex. pq, le point d'intersection de cette droite avec le côté E-Li^2O représente l'hydrate.

J'avais pris, comme nous le verrons encore plus loin, une solution aqueuse de $LiOH$ et CrO^3; elle était en équilibre avec une phase solide. L'analyse de la solution donna: 33,618 % CrO^3 et 12,886 % Li^2O. Pour le reste je trouvai la composition: 24,365 % CrO^3 et 19,398 % Li^2O. Si l'on joint deux points, on obtient une droite de conjugaison qui coupe le côté E-Li^2O en un point, correspondant à l'hydrate $LiOH.H^2O$. La phase solide était donc $LiOH.H^2O$. J'ai déterminé la composition de cet hydrate de la même façon a plusieurs reprises (voir tableau 1).

S'il est établi p. ex. que la phase solide ne contient que K^2O et CrO^3, il suffit aussi d'une droite de conjugaison, pour déterminer la composition du solide.

Ainsi p. ex. (voir tableau 2, n°. 8) j'ai trouvé comme composition de la solution 5,598 % CrO^3 et 20,584 % K^2O, et pour celle du reste 37,131 % CrO^3 et 39,922 % K^2O. La droite de conjugaison coupe le côté K^2O-CrO^3 du triangle (fig. 2) en un point Z_1, qui représente le monochromate de potassium. J'ai analysé d'une manière analogue (tableau 2) les bi-, tri- et tétrachromate de potassium.

Il y a d'ailleurs d'autres cas encore où une seule droite de conjugaison suffit. Quand on cherche p. ex. l'eau d'hydratation de $Li^2CrO^4 . nH^2O$, la phase solide doit être représentée par un point de la ligne EZ_1;

dès qu'on a une droite de conjugaison on peut trouver le point d'intersection et déduire la teneur en eau.

Ainsi qu'on le verra aux tableaux 1, 2, 4 et 6, pour déterminer la composition des phases solides qui se sont séparées de la solution j'ai analysé dans bien des cas les restes à côté de la solution.

Il résulte donc de ce que je viens d'exposer que deux droites de conjugaison permettent de déterminer la composition des phases solides; mais dans quelques cas, notamment quand on sait déjà quelque chose de leur composition, une seule droite suffit.

Mais on peut procéder d'une autre façon encore. On peut p. ex. faire un mélange de quantités pesées des trois substances; supposons que le point k (fig. 1) représente un pareil mélange. Quand la réaction entre les substances est achevée, on analyse une partie de la solution. Si p représente cette dernière dans la fig. 1, pk est une droite de conjugaison; de sorte que la phase solide doit être située sur le prolongement de la droite pk.

Si l'on analyse encore le reste et que l'on représente celui-ci par q, les trois points p, k et q sont placés en ligne droite. On reconnaît facilement que l'on peut contrôler de cette façon la précision de l'analyse. Si l'on trace une droite par deux points dont la situation n'est pas très exacte, la direction de cette droite ne sera pas non plus fort exacte. Plus la distance entre les deux points est petite, plus l'erreur que l'on commettra sera grande. Il faut donc prendre la distance des deux points aussi grande que possible. La situation d'un des points, notamment de celui qui représente la solution, est invariable, mais la situation du reste n'est pas toujours la même. On reconnaît aisément que l'on écarte les deux points autant que possible l'un de l'autre, en débarrassant le plus possible la phase solide de l'eau mère adhérente.

Il y a encore à faire attention à un point important. En général on a à déterminer l'intersection de deux droites. Puisque chaque droite est quelque peu incertaine, il en sera de même du point d'intersection. Or, on comprend que l'incertitude est d'autant plus grande que les deux droites forment entr'elles un angle plus aigu.

La question que nous venons de traiter graphiquement, on peut aussi la traiter par voie purement analytique. C'est ce que je ferai dans un cas particulier. Considérons à cet effet le système formé d'eau,

d'ammoniaque et d'anhydride chromique. Les solides qui peuvent se séparer sont: $(NH^4)^2 CrO^4$, $(NH^4)^2 Cr^2O^7$, $(NH^4)^2Cr^3O^{10}$ et $(NH^4)^2 Cr^4 O^{13}$. Pour toutes ces substances le rapport $NH^3 : H^2O$ est $= 1,8941$, les compositions étant exprimées en poids. Posons $1,8941 = r$.

Supposons que la solution contienne:

$$c \,\%\, CrO^3, \qquad n \,\%\, NH^3 \quad \text{et} \quad e \,\%\, \text{d'eau},$$

et le reste

$$c_1 \,\%\, CrO^3, \qquad n_1 \,\%\, NH^3 \quad \text{et} \quad e_1 \,\%\, \text{d'eau};$$

mettons pour la composition de la substance inconnue:

$$x \,\%\, CrO^3, \qquad y \,\%\, NH^3 \quad \text{et} \quad (100 - x - y) \,\%\, \text{d'eau}.$$

Comme le reste peut être formé au moyen de la solution et de la substance inconnue, nous admettons que l'unité de quantité du reste résulte du mélange de p unités de la solution et q de la substance solide. On en déduit les trois équations:

$$pc + qx = c_1 \qquad\qquad pn + qy = n_1$$
$$pe + q\,(100 - x - y) = e_1.$$

Et si l'on songe que

$$c + n + e = 100 \quad \text{et} \quad c_1 + n_1 + e_1 = 100,$$

on obtient par addition des trois équations précédentes:

$$p + q = 1.$$

Cette équation permet aisément de déduire des précédentes:

$$\frac{x - c}{y - n} = \frac{c_1 - c}{n_1 - n}. \qquad (1)$$

C'est là une équation entre x et y. Avec une deuxième équation on peut résoudre x et y et trouver la composition de la substance inconnue. Or on voit aisément que l'on obtient une deuxième équation, en tout semblable à la première, en opérant sur une autre solution, donc aussi sur un autre reste.

Dans le cas qui nous occupe, la deuxième équation s'obtient aisément

d'autre manière. Nous savons notamment que le rapport $HN^3 : H^2O = r$ (notamment 1,8941). La seconde équation est donc

$$\frac{y}{100 - x - y} = r. \qquad (2)$$

Si l'on résout donc (1) et (2) par rapport à x et y, on obtient pour x:

$$x = \frac{r(c_1 e - c e_1) + (n_1 c - n c_1)}{r(e - e_1) + (n_1 - n)}, \qquad (3)$$

de sorte que la teneur en CrO^3 est déterminée. Indépendamment de la méthode graphique, je me suis servi quelquefois de cette équation pour décider si la phase solide à laquelle j'avais affaire était un mono-, bi-, tri-, ou tétrachromate. Ces chromates contiennent respectivement:

65,75, 79,34, 85,20 et 88,47 % CrO^3.

On trouve dans le tableau 4 les analyses de quelques solutions et restes. Au moyen de la formule (3) on déduit des n^os^. 2 et 7 65,88 et 65,62 % CrO^3. La substance solide est donc un monochromate.

Les déterminations 10,11 et 15 fournissent 79,33, 79,22 et 79,37 % CrO^3, de sorte que là c'est du bichromate qui constituait le dépôt. Les analyses 17, 18 et 19 donnent: 85,59, 85,74 et 85,82 % CrO^3. La phase solide était donc du trichromate d'ammonium. Si l'on soumet au calcul les analyses n^os^. 23, 24 et 27, on obtient 88,25, 88,31 et 88,30 % CrO^3, c. à d. que le solide était du tétrachromate.

Je considérerai d'un peu plus près un seul exemple encore, pris notamment dans le système: eau, oxyde de potassium, anhydride chromique. Si l'on pose comme composition de la solution:

c % CrO^3, k % K^2O et e % d'eau,

et comme celle du reste:

c_1 % CrO^3, k_1 % K^2O et e_1 % d'eau,

tandis que le sel formé a pour composition:

x % CrO^3, y % K^2O et $(1 - x - y)$ % d'eau,

on retrouve la formule (1). Mais comme on sait que les chromates sont

anhydres, on a encore $x + y = 1$. Cette dernière relation, combinée avec (1), donne

$$x = \frac{c_1 e - c e_1}{e - e_1}. \tag{4}$$

Quand on applique cette équation aux solutions et aux restes correspondants, on trouve les solides indiqués dans la dernière colonne.

Si l'on a analysé une solution et son reste, on obtient l'équation (1). Une deuxième solution fournit, avec son reste correspondant, une deuxième équation analogue. En résolvant par rapport à x et y on connaît la composition du solide. On pourrait se demander quelle est l'influence d'une erreur d'analyse sur la composition de la substance inconnue. Cette influence est facile à trouver et à discuter en différentiant les équations et calculant dx et dy. Mais j'abandonne ces considérations au lecteur.

Jusqu'à présent je n'ai considéré que le cas où la phase solide est homogène; elle pourrait toutefois être constituée par un mélange de deux corps. Dans ce cas la méthode que je viens de décrire conduit également au but; après tout ce qui vient d'être exposé, cela n'a plus besoin de démonstration.

On comprend d'ailleurs aisément que les considérations précédentes sont immédiatement applicables à des systèmes formés d'un nombre plus grand de composantes.

---

4. Les chromates de lithium.

Rammelsberg [1]) et Schulerd [2]) ont déjà décrit le monochromate $Li^2CrO^4 . 2H^2O$ et le bichromate $Li^2Cr^2O^7 . 2H^2O$ de lithium. Je vais m'occuper des courbes de saturation de ces sels à 30°, des circonstances dans lesquelles ils peuvent se transformer l'un dans l'autre et de leur formation au moyen des composantes: oxyde de lithium,

[1]) *Pogg. Ann.*, 128, 323.
[2]) *Journ. f. prakt. Chem.*, 19, 36.

anhydride chromique et eau. Comme je n'ai fait cette étude qu'à la température de 30°, les conclusions que j'en déduirai ne sont valables que pour cette seule température.

Outre les deux sels $Li^2CrO^4 . 2\,H^2O$ et $Li^2Cr^2O^7 . 2\,H^2O$ que je viens de nommer, il y a encore deux autres substances qui se présentent comme phases solides, savoir $LiOH . H^2O$ et CrO^3. Les résultats de cet examen sont consignés au tableau 1 et représentés dans la fig. 1. Voici quelle est la signification des diverses colonnes du tableau. La colonne 1 fait connaître le numéro de la détermination; les colonnes 2 et 3 don-

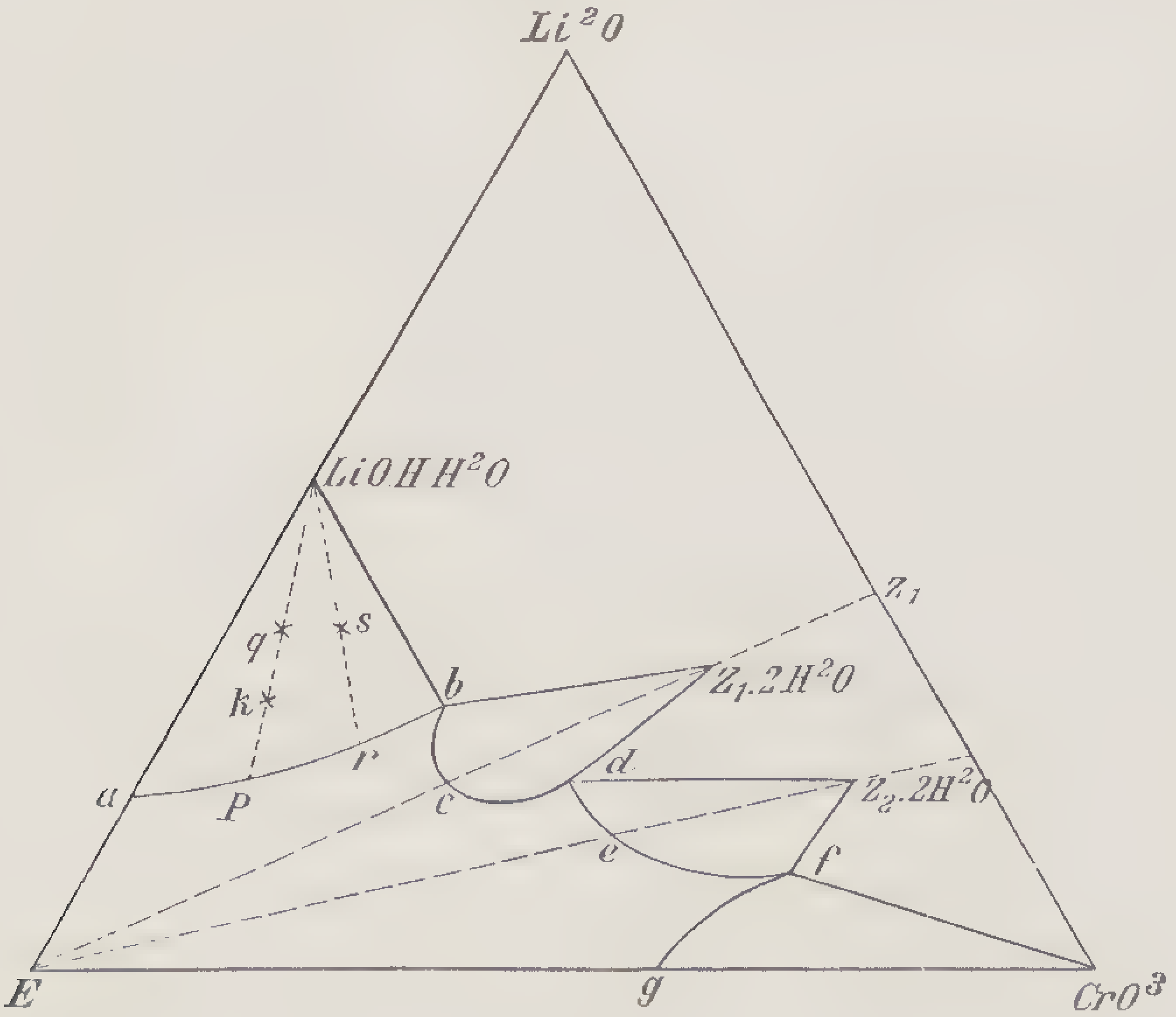


Fig. 1.

nent la composition de la solution, en pourcents en poids de CrO^3 et Li^2O, ce qui fait qu'on peut en déduire le pourcentage de l'eau; les colonnes 4 et 5 contiennent la composition du reste ou du complexe, ce qui fait que la droite de conjugaison est déterminée; enfin, on trouve dans la colonne 6 les corps solides pour lesquels la solution est saturée. $Z_1 . 2\,H^2O$ signifie ici $Li^2CrO^4 . 2\,H^2O$ et $Z_2 . 2\,H^2O$ signifie $Li^2Cr^2O^7 . 2\,H^2O$.

Au moyen de ce tableau j'ai construit le diagramme triangulaire (fig. 1), qui fait connaître les rapports des trois substances à 30°. Le point a représente la solubilité de l'hydroxyde de lithium dans l'eau

pure à 30°. Suivant M. Pickering [1]), la phase solide est $LiOH . H^2O$, ce que mes expériences confirment. La courbe *ab* est la courbe de saturation de cet hydrate; elle représente les solutions ternaires, composées d'eau, d'hydroxyde de lithium et d'anhydride chromique, qui sont en équilibre avec cet hydrate.

Tableau 1.
Composition en poids en pourcents à 30°.

N°.	Solution		Reste		Phase solide
	°/₀ CrO^3	°/₀ Li^2O	°/₀ CrO^3	°/₀ Li^2O	
1	0	7,09	—	—	$LiOH . H^2O$
2	6,986	7,744	4,322	18,538	"
3	16,564	8,888	10,089	19,556	"
4	22,508	9,884	14,392	19,39	"
5	25,811	10,611	15,479	21,106	"
6	32,217	12,279	—	—	"
7	33,618	12,886	24,365	19,398	"
8	37,411	14,306	44,555	17,411	$LiOH . H^2O + Z_1 . 2 H^2O$
9	37,588	14,381	36,331	18,552	$LiOH . H^2O + Z_1 . 2 H^2O$
10	37,495	13,311	51,075	16,384	$Z_1 . 2 H^2O$
11	37,812	12,779	—	—	"
12	38,549	11,436	—	—	"
13	38,795	11,377	—	—	"
14	40,280	10,858	—	—	"
15	43,404	11,809	53,793	14,07	$Z_1 . 2 H^2O + Z_2 . 2 H^2O$
16	45,130	9,515	56,085	10,190	$Z_2 . 2 H^2O$
17	45,367	9,356	55,505	9,974	"
18	47,945	7,951	58,029	9,238	"
19	49,597	7,333	—	—	"
20	57,031	6,432	65,560	8,733	"
21	63,290	6,002	68,241	8,920	"
22	67,731	5,713	71,687	8,513	$Z_2 . 2 H^2O + CrO^3$
23	67,814	5,689	80,452	3,780	$Z_2 . 2 H^2O + CrO^3$
24	67,574	5,656	74,058	5,964	$Z_2 . 2 H^2O + CrO^3$
25	67,814	5,701	76,788	6.644	$Z_2 . 2 H^2O + CrO^3$
26	65,200	4,661	—	—	CrO^3
27	63,985	3,508	87,830	1,113	"
28	63,257	2,141	85,914	0,758	"
29	62,28	—	—	—	"

Quand on se sert de ce tableau pour figurer dans le diagramme triangulaire les solutions de cette courbe et les restes correspondants, on trouve que les droites de conjugaison coupent le côté $E - Li^2O$ en un point qui correspond à l'hydrate $LiOH . H^2O$. Il s'ensuit que le précipité a pour composition $LiOH . H^2O$.

[1]) *Journ. Chem. Soc.* 63, 890, 1893.

On voit d'après la fig. 1 que la solubilité de l'hydroxyde de lithium augmente quand la quantité d'anhydride chromique, présente dans le liquide, va en croissant. Elle s'élève notamment de 7,09 °/₀ Li^2O dans l'eau pure (point *a*) à 14,3 °/₀ dans une solution qui contient 37,5 °/₀ CrO^3 (point *b*).

Au point *b* commence à se séparer le monochromate $Li^2CrO^4 . 2\,H^2O$, représenté par le point $Z_1 . 2\,H^2O$ dans la figure; ce point représente donc une solution saturée à la fois par les deux substances $LiOH . H^2O$ et $Li^2CrO^4 . 2\,H^2O$. La courbe *bcd* est la courbe de saturation du monochromate $Li^2CrO^4 . 2\,H^2O$; le point *c* représente sa solubilité dans l'eau pure. Cette solution contient, à 30°, 49,985 °/₀ Li^2CrO^4 (tableau 1, n°. 12); ou bien 100 parties d'eau dissolvent 99,94 parties de Li^2CrO^4.

Le point *d* représente une solution, saturée par $Li^2CrO^4 . 2\,H^2O$ aussi bien que par $Li^2Cr^2O^7 . 2\,H^2O$, et la courbe *def* est la courbe de saturation de ce sel; en *e* on trouve indiquée la solubilité de $Li^2Cr^2O^7 . 2\,H^2O$ dans l'eau pure. Cette solution contient 56,6 °/₀ $Li^2Cr^2O^7$, ce qui revient à dire que 100 parties d'eau dissolvent 130,4 parties de $Li^2Cr^2O^7$.

Au point *f* apparaît une nouvelle phase solide, savoir CrO^3; ce point représente donc une solution saturée à la fois par le bichromate et par de l'anhydride chromique. La courbe *fg* est la courbe des solutions saturées d'anhydride chromique; elle aboutit d'une part en *f*, d'autre part en *g*; ce dernier point fait connaître la solubilité de l'anhydride chromique dans l'eau pure.

Nous allons maintenant examiner de plus près le diagramme triangulaire. *abcdefg* est le champ non-saturé, puisque tout liquide de ce champ se sature par l'addition d'un des corps solides. Prenons d'abord une solution aqueuse saturée de $LiOH . H^2O$ et ajoutons-y de l'anhydride chromique; la solution parcourt alors une droite allant de *a* vers CrO^3. Cette droite s'étend d'abord dans le champ non-saturé et pénètre ensuite dans le champ $fgCrO^3$. Cela veut dire qu'une solution aqueuse saturée de $LiOH . H^2O$ n'est plus saturée quand on y ajoute un peu d'anhydride chromique, mais, si l'on ajoute de plus en plus d'anhydride, il arrive un moment où cette substance ne se dissout plus. L'addition d'anhydride chromique ne provoque donc pas la séparation de chromate ou de bichromate; nous verrons qu'il en est tout autrement pour les solutions correspondantes de KOH et $NaOH$.

Nous allons tracer maintenant par le sommet CrO^3 et un point

situé entre a et $LiOH.H^2O$, sur le côté E-Li^2O du triangle, une droite qui ne coupe aucune des quatre courbes de saturation. Cette droite traverse les champs de deux phases $abLiOH.H^2O$, $bcdZ_1.2H^2O$ et $defZ_2.2H^2O$ ainsi que les champs de trois phases $LiOH.H^2O.b.Z_1.2H^2O$, $Z_1.2H^2O.d.Z_2.2H^2O$ et $Z_2.2H^2O.f.CrO^3$. On déduit de là les phénomènes qui se présentent quand on ajoute des quantités croissantes d'anhydride chromique à un complexe formé d'une solution aqueuse saturée d'hydroxyde de lithium et de l'hydrate $LiOH.2H^2O$.

Les premières quantités d'anhydride chromique provoquent la dissolution d'une partie de $LiOH.H^2O$, jusqu'à ce que le liquide contient 14,3 °/₀ Li^2O et 37,5 °/₀ CrO^3 (point b); alors se produit une transformation de $LiOH.H^2O$ en $Li^2CrO^4.2H^2O$, sans que la composition du liquide se modifie. On voit par la figure que cette transformation est représentée par l'équation

$$n\,LiOH.H^2O + m\,CrO^3 = p\,Li^2CrO^4.2H^2O + q\,L_b;$$

L_b signifie le liquide du point b. Il est évidemment aisé de déterminer les coefficients n, m, p et q. L'anhydride ajouté transforme donc l'hydroxyde présent en $Li^2CrO^4.2H^2O$ et solution b. Quand tout le $LiOH.H^2O$ est transformé, une addition ultérieure de CrO^3 fait que le liquide parcourt la courbe bcd. Arrivé en d, ce liquide contient (voir tableau 1, n°. 15) 43,4 °/₀ CrO^3 et 11,8 °/₀ Li^2O.

En ajoutant de nouvelles quantités d'anhydride chromique on provoque maintenant la transformation de monochromate en bichromate. La réaction est fort simple:

$$Li^2CrO^4.2H^2O + CrO^3 = Li^2Cr^2O^7.2H^2O;$$

cela résulte de la figure, puisque les points $Z_1.2H^2O$ et $Z_2.2H^2O$ sont situés avec CrO^3 sur une même droite. Il est évident que pendant cette transformation la composition du liquide ne se modifie pas, et dans ce cas particulier sa masse ne change pas davantage. Quand tout le monochromate est devenu bichromate, une nouvelle addition de CrO^3 fait que la composition du liquide varie suivant la courbe def, jusqu'à ce qu'elle est représentée par le point f. Dans la suite il ne se produit plus de transformations et l'anhydride chromique que l'on introduit dans le liquide n'entre plus en solution.

Considérons maintenant une solution saturée d'anhydride chromique (point g) Quand on ajoute Li^2O la solution suit la droite $g.Li^2O$. La

solution commence donc par devenir homogène, puis il se sépare du bichromate avec deux molécules d'eau, qui se transforme dans la suite en monochromate avec $2\,H^2O$.

La figure nous renseigne aussi sur ce qui arrive, qnand on mélange une solution saturée d'hydroxyde de lithium avec une autre qui est saturée d'anhydride chromique. Un tel mélange est évidemment représenté par un point de la droite *ag*; puisque cette droite est située toute entière dans le champ non-saturé, on obtient ainsi toujours une solution non-saturée. Quand on mélange deux solutions saturées, l'une d'hydroxyde de lithium, l'autre d'anhydride chromique, il ne se dépose donc jamais de sel.

5. Les chromates de potassium. [1])

Les chromates de potassium se comportent tout autrement que les chromates de lithium; on n'en connaît pas seulement le mono- et le bichromate, mais encore le tri- et le tétrachromate. Ces chromates:

$$K^2CrO^4,\quad K^2Cr^2O^7,\quad K^2Cr^3O^{10}\quad \text{et}\quad K^2Cr^4O^{13},$$

qui sont tous anhydres, je les représenterai par les points Z_1, Z_2, Z_3 et Z_4 de la fig. 2.

MM. Jaeger et Krüss [2]) ont préparé le tri- et le tétrachromate en traitant le bichromate par l'acide nitrique; nous allons voir qu'on les obtient aussi au moyen de mono- ou bichromate et d'anhydride chromique.

Le tableau 2 contient, dans les colonnes 2 et 3, les compositions des solutions saturées; les colonnes 3 et 4 donnent les compositions des restes correspondants; la colonne 5 indique quel est le corps par lequel

[1]) M. le Dr. J. Koppel m'a communiqué qu'il a fait, en collaboration avec M. R. Blume, une étude détaillée du système $K^2O-CrO^3-H^2O$. La courbe de solubilité qu'ils ont déterminée à 30° s'accorde avec la mienne; ils ont aussi déterminé des courbes de solubilité à 0°, 20° et 60°, ainsi que des courbes de congélation etc.

[2]) *Ber. d. d. chem. Ges.*, 22, 2028, 1889.

le liquide est saturé. Connaissant les compositions du liquide et du reste, on peut de nouveau tracer les lignes de conjugaison, et en déduire la composition du dépôt. Considérons maintenant le diagramme (fig. 2), qui représente d'une manière schématique comment se comportent les trois substances à 30°.

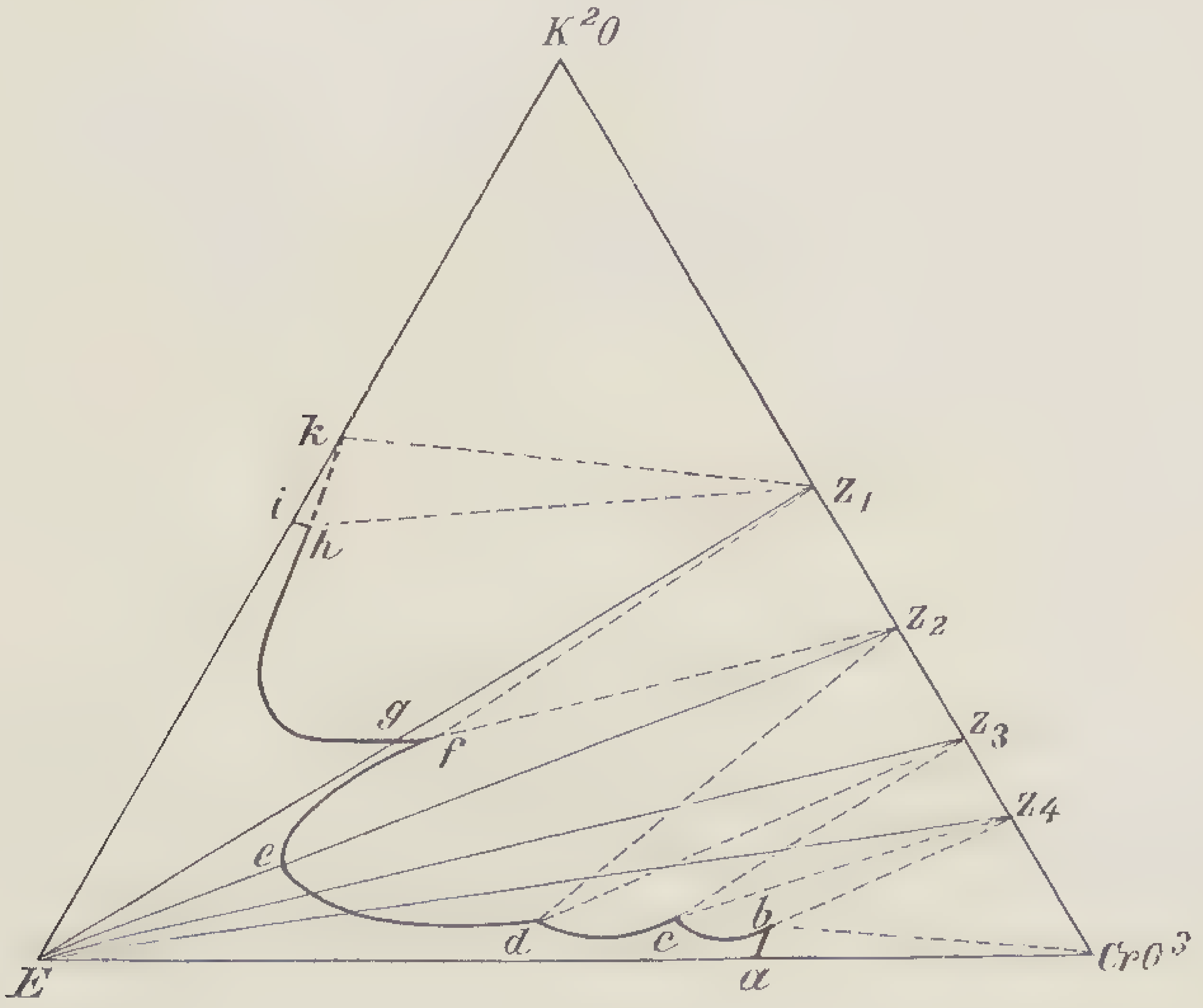


Fig. 2.

La solution saturée d'hydroxyde de potassium dans l'eau pure est indiquée par *i*; le dépôt est $KOH.2H^2O$, représenté par *k*. Des expériences de M. Pickering [1]) on peut déduire que cette solution contient $\pm$ 55 °/₀ *KOH* ou $\pm$ 47 °/₀ K^2O.

La courbe *ih* est la courbe de saturation de l'hydrate $KOH.2H^2O$, quand les solutions contiennent CrO^3. Cette courbe n'a pas été déterminée; elle est toute petite, puisqu' il suffit déjà d'ajouter une minime quantité de CrO^3 à la solution saturée d'hydroxyde de potassium pour produire une séparation de monochromate. La courbe *hgf* est la courbe des solutions saturées de K^2CrO^4, en présence de quantités croissantes d'anhydride chromique. Le point *g* représente la solubilité de K^2CrO^4 dans l'eau pure; cette solution contient (tableau 2, n°. 13) 20,29 °/₀ CrO^3 et 19,07 °/₀ K^2O, donc 39,36 °/₀ K^2CrO^4, ou bien 100 parties d'eau

[1]) *Journ. Chem. Soc.* 63, 890.

dissolvent 64,91 parties de monochromate. La courbe *fed* est la courbe de saturation du bichromate; en *e* on trouve la solubilité de ce sel dans l'eau pure. Cette solution contient (tableau 2, n°. 18) 10,43 °/₀ CrO^3

Tableau 2.

Composition en poids en pourcents à 30°.

N°.	Solution		Reste		Phase solide
	°/₀ CrO^3	°/₀ K^2O	°/₀ CrO^3	°/₀ K^2O	
1	0	±47	—	—	$KOH.2H^2O$
2	0,00	47,16	12,59	47,54	Z_1
3	0,00	46,53	—	—	"
4	0,1775	34,602	10,93	37,47	"
5	1,351	26,602	16,482	32,532	"
6	2,936	22,97	—	—	"
7	4,69	21,465	—	—	"
8	5,598	20,584	37,131	39,922	"
9	9,123	19,771	—	—	"
10	12,247	19,412	—	—	"
11	15,157	19,465	—	—	"
12	15,407	19,225	27,966	29,377	"
13	20,29	19,07	—	—	"
14	20,67	19,17	—	—	$Z_1 + Z_2$
15	19,096	17,30	37,64	22,91	Z_2
16	16,14	14,02	38,34	21,75	"
17	11,35	7,88	—	—	"
18	10,43	4,91	—	—	"
19	17,93	3,412	25,85	7,82	"
20	21,96	3,12	34,5	10,8	"
21	37,14	2,51	42,55	8,09	"
22	43,51	3,01	49,45	9,91	"
23	44,46	3,245	53,94	12,40	$Z_2 + Z_3$
24	46,368	2,823	60,314	12,935	Z_3
25	47,651	2,674	56,82	9,254	"
26	49,357	2,353	63,044	11.684	$Z_2 + Z_4$
27	50,113	2,146	62,41	10,679	$Z_3 + Z_4$
28	53,215	1,360	62,958	8,002	Z_4
29	55,829	0,868	60,30	4,03	"
30	62,55	0,796	67,944	6,731	"
31	62,997	0,621	70,0	4.0	$Z_4 + CrO^3$
32	63,289	0,493	69,7	2,67	$Z_4 + CrO^3$
33	62,28	0	—	—	CrO^3

et 4,91 °/₀ K^2O, ou bien 15,34 °/₀ $K^2Cr^2O^7$; c. à d. que 100 parties d'eau dissolvent 18,12 parties de bichromate. Contrairement à ce que nous avons trouvé pour les sels de lithium, le monochromate de potassium est beaucoup plus soluble que le bichromate.

Au point d commence la courbe de saturation du trichromate; le domaine d'existence de ce sel est fort peu étendu. Ainsi qu'on le reconnaît à l'inspection du tableau, il n'y a entre ses extrémités qu'une différence de $\pm 5\,\%$ CrO^3. Comme la courbe dc ne coupe pas EZ_3, le trichromate ne peut se dissoudre dans l'eau sans décomposition; il ne peut entrer en solution sans se décomposer que quand le liquide contient plus de CrO^3 qu'il ne correspond au trichromate.

La courbe des solutions saturées de tétrachromate est représentée par cb. Comme cette courbe ne coupe par EZ_4, le tétrachromate n'est pas non plus soluble dans l'eau sans décomposition. On voit par la figure qu'en solution le tétrachromate ne peut exister qu'en présence d'un excès de CrO^3.

Finalement vient encore la courbe des solutions saturées d'anhydride chromique, représentée par ab; le point a fait connaître la solubilité de l'anhydride chromique dans l'eau pure.

Comme phase solide nous trouvons donc successivement $KOH.2H^2O$, $KOH.2H^2O$ + monochromate, monochromate, monochromate + bichromate, bichromate, bichromate + trichromate, trichromate, trichromate + tétrachromate, tétrachromate, tétrachromate + anhydride chromique, anhydride chromique.

Nous avons vu tantôt qu'il n'y a pas formation d'une phase solide quand on mélange des solutions aqueuses saturées d'hydroxyde de lithium et d'anhydride chromique. Dans le cas actuel il en est autrement, puisque la droite ia coupe les domaines d'existence des quatre chromates. Le rapport dans lequel on mélange les liquides détermine quel est celui des quatre chromates qui se sépare. Comme la droite ia pénètre aussi dans les champs de deux phases $Z_1 + Z_2$, $Z_2 + Z_3$ et $Z_3 + Z_4$, on peut obtenir aussi une séparation de ces mélanges.

Il résulte de la situation de la courbe hgf, en partie tout près de $E - K^2O$, et de celle de la courbe bc, qui est fort voisine du côté $E - CrO^3$, que l'addition d'une toute petite quantité d'une des solutions saturées à l'autre produit immédiatement la séparation de monochromate ou de tétrachromate.

On reconnaît aisément, d'après le diagramme, qu'il est possible de transformer un chromate dans un autre; par l'addition d'anhydride chromique ou de sa solution saturée on peut changer le monochromate en bi-, tri- ou tétrachromate; et inversement, au moyen de $KOH.2H^2O$ ou de sa solution saturée on peut opérer le passage du tétrachromate

en tri-, bi- ou monochromate; tous les sels peuvent donc être formés en partant de leurs composantes.

Nous avons déjà vu que seuls le mono- et le bichromate se dissolvent dans l'eau sans se décomposer; voyons à présent comment les deux autres sels se comportent en présence de l'eau. Prenons d'abord le trichromate; quand on ajoute de l'eau au trichromate par petites portions successives, le point représentatif du mélange parcourt la droite $Z_3 E$ dans la direction du point E. Le point tombe d'abord dans le triangle $Z_2 Z_3 d$, de sorte que le trichromate se transforme en bichromate et en une solution d. Cette transformation peut être représentée par l'équation:

$$n K^2 Cr^3 O^{10} + m H^2 O = p K^2 Cr^2 O^7 + q L_d;$$

les coefficients n, m, p et q sont faciles à déterminer.

Par cette transformation le trichromate disparaît graduellement, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du bichromate et une solution d. La transformation sera évidemment totale quand on aura ajouté une quantité d'eau telle que le mélange est représenté par le point d'intersection des droites EZ_3 et dZ_2. Une addition d'eau ultérieure aura pour conséquence que le bichromate se dissout de plus en plus; en même temps le liquide change de composition suivant la courbe *def*, depuis d jusqu'au point d'intersection avec la droite EZ_3. En ajoutant encore de l'eau on ne fait plus qu'étendre la solution obtenue en dernier lieu.

Le diagramme permet aussi de juger de la façon dont se comporte le tétrachromate. On voit qu'il se transforme d'abord en trichromate; la réaction se représente par la formule:

$$n K^2 Cr^4 O^{13} + m H^2 O = p K^2 Cr^3 O^7 + q L_c.$$

En ajoutant de l'eau au tétrachromate on obtient successivement: $K^2 Cr^4 O^{13} + K^2 Cr^3 O^{10} + L_c$, $K^2 Cr^3 O^{10}$ + une solution de la courbe *bc*, $K^2 Cr^3 O^{10} + K^2 Cr^2 O^7 + L_d$, $K^2 Cr^2 O^7$ + une solution de la courbe *de*. Quand la solution est représentée par le point d'intersection de la courbe *fed* avec la droite EZ_4, une nouvelle addition d'eau fait que la solution n'est plus saturée.

Je désire encore parler d'un point important, notamment de la façon dont se comporte une solution durant l'évaporation. Pour rester d'accord avec la figure, nous supposons évidemment que l'évaporation a lieu

à 30°. Nous supposons en outre que le mono- ou bichromate ait été mélangé à une quantité d'anhydride chromique telle, que sur une molécule K^2O il y ait quatre molécules CrO^3. Nous dissolvons ce mélange dans l'eau et nous laissons évaporer la solution. Comme la solution est représentée par un point de la droite EZ_4, le mélange parcourt pendant l'évaporation la droite EZ_4 dans la direction de Z_4. On reconnaît aisément qu'il se sépare d'abord du bichromate, et en même temps la solution change de composition; puis vient, pendant que le liquide conserve la composition d, une transformation graduelle du bi- en trichromate. Quand tout le bichromate a disparu, de sorte que la phase solide est uniquement constituée par du trichromate, le liquide change de nouveau de composition, savoir de d vers c le long de la courbe de, de sorte que le liquide restant devient de plus en plus riche en anhydride chromique. Mais ce changement de composition a une limite, qui est atteinte quand le liquide est représenté par le point c. A ce moment commence la transformation de tri- en tétrachromate, en même temps que le liquide disparaît graduellement. Ce n'est que quand tout le liquide a disparu que tout le bichromate est transformé en tétrachromate. Il va de soi que dans la pratique cette dernière transformation ne sera jamais complète. Ainsi donc, pendant l'évaporation de la solution on obtient successivement: bichromate, bi- + trichromate, trichromate et tri- + tétrachromate, ce qui fait qu'en enlevant la solution au moyen d'une pipette on peut bien obtenir le trichromate pur, mais non le tétrachromate.

Cela provient de ce que la droite EZ_4 ne coupe pas le champ du tétrachromate (triangle Z_4bc). Mais quand la solution dont on part contient plus de CrO^3 qu'il ne correspond au tétrachromate, la droite que suit le mélange durant l'évaporation traverse le triangle Z_4bc. Les phases solides successives sont alors: $K^2Cr^2O^7$, $K^2Cr^2O^7 + K^2Cr^3O^{10}$, $K^2Cr^3O^{10}$, $K^2Cr^3O^{10} + K^2Cr^4O^{13}$, $K^2Cr^4O^{13}$ et $K^2Cr^4O^{13} + CrO^3$. Ainsi donc, quand l'évaporation est très lente, de sorte que les sels ont le temps de se transformer, on peut obtenir de cette manière, par enlèvement de l'eau mère, aussi bien le tétrachromate que le trichromate.

J'ai souvent préparé les deux sels en mélangeant de l'eau, du bichromate et de l'anhydride chromique en proportions telles que le mélange était représenté par un point à l'intérieur de Z_3dc ou Z_4cb. Après avoir sécoué pendant longtemps le liquide en présence des deux solides, j'enlevais l'eau mère et j'obtenais soit du trichromate, soit du tétra-

chromate purs. Comme l'eau décompose ces deux sels, il est évident qu'on ne saurait les faire recristalliser d'une solution aqueuse.

Le diagramme précédent est une représentation schématique où les compositions des liquides et des phases solides sont exprimées en pourcents d'après le poids. Mais il est évident qu'on peut aussi les exprimer en molécules; on obtient alors le tableau 3. D'après ce tableau on pourrait construire un nouveau diagramme, semblable en grands traits au précédent, et les conclusions qu'on déduirait du nouveau diagramme doivent évidemment être identiques à celles que nous avons tirées de l'autre.

Tableau 3.

Composition moléculaire du liquide en pourcents à 30°.

N°.	°/₀ CrO^3	°/₀ K^2O	Phase solide	N°.	°/₀ CrO^3	°/₀ K^2O	Phase solide
1	0	14,48	KOH, H^2O	18	2,16	1,08	Z_2
2	0,00	14,565	Z_1	19	3,94	0,79	"
3	0,00	14,25	"	20	4,87	0,60	"
4	0,04	9,20	"	21	9,90	0,71	"
5	0,32	6,57	"	22	12,65	0,93	"
6	0,67	4,94	"	23	13,13	1,02	$Z_2 + Z_3$
7	1,07	5,20	"	24	13,98	0,88	Z_3
8	1,28	4,99	"	25	14,60	0,87	"
9	2,15	4,94	"	26	15,42	0,78	$Z_3 + Z_4$
10	2,97	4,99	"	27	15,77	0,72	$Z_3 + Z_4$
11	3,79	5,18	"	28	17,33	0,47	Z_4
12	3,86	5,12	"	29	18,78	0,31	"
13	5,37	5,37	"	30	23,42	0,31	"
14	5,54	5,43	$Z_1 + Z_2$	31	23,71	0,24	$Z_4 \leftarrow CrO^3$
15	4,89	4,70	Z_2	32	23,88	0,20	$Z_4 + CrO^3$
16	3,85	3,54	"	33	22,91	0	CrO^3
17	2,42	1,79	"				

6. Les chromates d'ammonium.

La façon dont se comportent les chromates d'ammonium est en tous points semblable à celle des chromates de potassium; ici aussi on rencontre quatre sels anhydres, savoir: $(NH^4)^2\,Cr\,O^4$, $(NH^4)^2\,Cr^2\,O^7$, $(NH^4)^2\,Cr^3O^{10}$ et $(NH^4)^2\,Cr^4O^{13}$, représentés respectivement par les points Z_1, Z_2, Z_3 et Z_4 dans la fig. 3. Ces sels ont déjà été décrits par

MM. E. Jaeger et G. Krüss [1]). Ces auteurs ont préparé le tri- et le tétrachromate en traitant le bichromate par l'acide nitrique; nous allons voir qu'on peut les obtenir aussi au moyen de bichromate ou de monochromate et anhydride chromique.

Les résultats sont réunis dans les tableaux 4 et 5; le tableau 4 fait encore une fois connaître les compositions en poids en pourcents, le tableau 5 la composition moléculaire en pourcents. Comme les deux tableaux sont en tout semblables aux précédents, ils peuvent se passer de plus ample explication. Les résultats ont été représentés graphique-

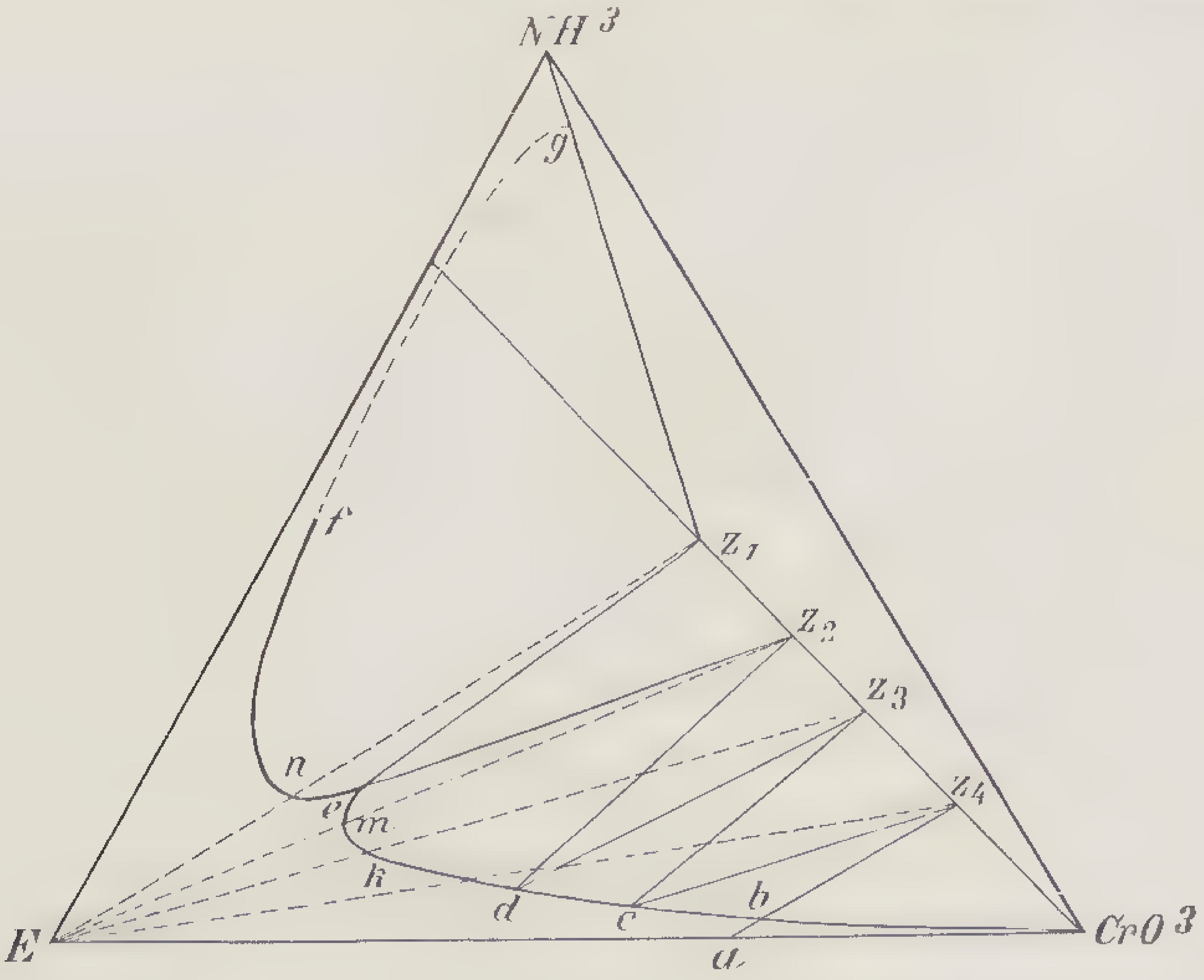


Fig. 3.

ment dans la fig. 3, où les compositions des solutions et des phases solides sont indiquées en poids. J'ai choisi comme composantes l'eau, l'ammoniaque et l'anhydride chromique; les chromates contiennent chacune de ces trois composantes, de sorte qu'ils sont représentés par des points à l'intérieur du triangle; mais, comme le rapport de NH^3 à H^2O est le même dans les quatre chromates, il faut que les points Z_1, Z_2, Z_3 et Z_4 soient situés sur une même droite passant par le point CrO^3.

La courbe *fne* est celle des solutions saturées de monochromate; le point *n* représente la solubilité du monochromate dans l'eau pure. On déduit du tableau 4 (n°. 5), que cette solution contient 18,98 % CrO^3

1) *Ber. d. d. chem. Ges.*, 22, 2028.

et 6,43 % NH^3, ou bien 28,75 % $(NH^4)^2CrO^4$; ce qui veut dire que 100 parties d'eau dissolvent, à 30°, 40,46 parties de monochromate.

Au point *e* commence une nouvelle courbe *emd*, la courbe de saturation du bichromate, et le point *m* fait connaître la solubilité du bichromate dans l'eau pure. Il résulte du tableau 4 (n°. 12) que la solution contient 25,43 % CrO^3 et 4,34 % NH^3. Une solution aqueuse saturée de bichromate contient donc 32.05 % de bichromate, c. à d. que 100 parties d'eau dissolvent 47,1 parties de ce sel.

Tableau 4.

Composition en poids en pourcents à 30°.

N°.	Solution		Reste		Phase solide
	% CrO^3	% NH^3	% CrO^3	% NH^3	
1	6,933	22,348	—	—	Z_1
2	9,966	16,529	47,59	20,437	"
3	14,486	10,780	—	—	"
4	16,973	8,197	—	—	"
5	18,98	6,43	—	—	"
6	19,728	6,32	—	—	"
7	22,53	6,37	38,034	12,146	"
8	27,09	6,87	48.02	12,01	$Z_1 + Z_2$
9	26,92	6,59	—	—	Z_2
10	26,19	5,70	47.38	8,81	"
11	25,99	5,10	41,56	7,58	"
12	25,43	4,34	—	—	"
13	30,16	3,50	—	—	"
14	35,07	3,22	—	—	"
15	38,89	3,10	61,081	8,799	"
16	42,437	3,148	59,72	6,75	$Z_2 + Z_3$
17	44,08	2,271	54,90	4,14	Z_3
18	47,45	1,589	57,09	3,54	"
19	52,91	1,107	60,88	3,09	"
20	54,56	1,033	63,07	3,09	$Z_3 + Z_4$
21	56,57	0,9696	65,70	2.95	Z_4
22	56,62	0,9496	65,29	2,738	"
23	58,21	0,7181	70,422	3,522	"
24	58,87	0,6485	69,742	3,235	"
25	59,06	0,648	—	—	"
26	61,886	0,473	—	—	"
27	62,481	0,4636	71,933	3,097	"
28	63,60	0,3991	73,677	1,182	$Z_4 + CrO^3$
29	63,665	0,4077	71,47	2,07	$Z_4 + CrO^3$
30	62,944	0,2095	—	—	CrO^3
31	62,28	0	—	—	"

Ainsi donc, tandis que pour le potassium le monochromate est plus soluble que le bichromate, c'est le contraire pour l'ammonium.

Au point *d* commence la courbe de saturation du trichromate; elle est représentée par *dc*, et, comme il résulte de la fig. 3 et du tableau 4, la teneur en NH^3 diminue à mesure que celle en CrO^3 augmente. On voit de plus que le bichromate n'est pas soluble dans l'eau sans décomposition; la droite EZ_3 ne coupe pas la courbe de saturation de ce sel est elle est située toute entière en dehors de son domaine d'existence. Le trichromate ne peut donc exister comme phase solide qu'en présence de solutions qui contiennent un fort excès d'anhydride chromique.

La courbe *cb* représente les solutions saturées de tétrachromate; ici encore la quantité d'ammoniaque va en diminuant à mesure que la quantité d'anhydride chromique augmente. Le tétrachromate n'est pas non plus soluble dans l'eau sans décomposition; les solutions avec lesquelles il peut coexister doivent contenir un fort excès d'anhydride chromique.

Tableau 5.

Composition moléculaire des solutions en pourcents à 30°.

N°.	% CrO^3	% NH^3	Phase solide	N°.	% CrO^3	% NH^3	Phase solide
1	1,306	24,693	Z_1	17	12,40	3,75	Z_3
2	1,934	18,817	"	18	13,96	2,74	"
3	2,939	12,829	"	19	16,81	2,06	"
4	3,530	10,002	"	20	17,76	1,97	"
5	4,03	8,01	"	21	18,97	1,91	$Z_3 + Z_4$
6	4,218	7,928	"	22	19,006	1,87	Z_4
7	4,95	8,22	"	23	20,03	1,45	"
8	6,24	9,28	$Z_1 + Z_2$	24	20,47	1,32	"
9	6,19	8,89	Z_2	25	20,60	1,33	"
10	5,98	7,63	"	26	22,60	1,01	"
11	5,92	6,82	"	27	23,05	1,00	"
12	5,77	5,77	"	28	23,92	0,88	$Z_4 + CrO^3$
13	7,19	4,89	"	29	23,96	0,90	$Z_4 + CrO^3$
14	8,84	4,75	"	30	23,41	0,46	CrO^3
15	10,25	4,80	"	31	22,91	0	"
16	11,684	5,08	$Z_2 + Z_3$				

Reste encore la courbe *ab*, représentant les solutions saturées d'anhydride chromique; cette courbe est toute petite; on voit par le tableau 4 que le tétrachromate se sépare déjà de la solution quand elle ne contient encore que 0,4 % NH^3. Pour les chromates de lithium et de potassium,

dont nous avons parlé en premier lieu, la série des courbes de saturation aboutissait en deux points; l'un des points terminaux était situé sur le côté $E-CrO^3$, l'autre sur le deuxième côté du triangle passant par E. Pour les chromates d'ammonium, l'un des points terminaux est encore situé sur $E—CrO^3$, mais je n'ai pas déterminé l'autre. Voilà pourquoi j'ai pointillé le prolongement de la courbe *enf* et j'ai admis qu'il se termine en un point g sur la droite $Z_1 . NH^3$. Ce point doit représenter la solubilité du monochromate dans l'ammoniaque liquide. Mais, comme je n'ai pas déterminé l'allure ultérieure de cette courbe, je l'ai représentée en pointillé et je ne m'en occuperai pas davantage.

Quand on ajoute des quantités croissantes d'anhydride chromique à une solution aqueuse d'ammoniaque qui contient plus de 10 % NH^3, la droite représentative des mélanges coupe les domaines d'existence de tous les chromates.

La solution commence par rester homogène; puis se sépare le monochromate, qui se transforme ensuite en bichromate. Cette transformation s'opère quand le mélange est situé dans le triangle Z_1Z_2e, de sorte que la solution a la composition e. A mesure que la quantité d'anhydride chromique augmente, on obtient successivement les phases solides suivantes: monochromate, mono- + bichromate, bichromate, bi- + trichromate, trichromate, tri- + tétrachromate, tétrachromate et enfin tétrachromate + anhydride chromique. Nous avons déjà vu que le tri- et le tétrachromate ne sont pas solubles dans l'eau sans décomposition. Quand on traite le trichromate avec un peu d'eau, il se forme (notamment aussi longtemps que le point correspondant est situé dans le triangle Z_2Z_3d) un mélange de bi- et trichromate avec une solution d. Quand on y ajoute plus d'eau, la phase solide est uniquement constituée par du bichromate (aussi longtemps que le point correspondant est situé dans le secteur Z_2ed).

Le tétrachromate se comporte d'une manière analogue; il se transforme d'abord en un mélange de tri- et tétrachromate, puis il n'y a plus que du trichromate, qui se transforme à son tour, par l'addition d'une nouvelle quantité d'eau, d'abord en tri- et bichromate, et enfin en bichromate seul.

Comme le trichromate et le tétrachromate sont décomposés par l'eau, il n'est pas possible de les recristalliser de ce liquide.

7. Les chromates de sodium.

Les chromates de sodium présentent des circonstances tout autres, parce que, outre les hydrates de Na^2CrO^4, $Na^2Cr^2O^7$, $Na^2Cr^3O^{10}$ et $Na^2Cr^4O^{13}$, on peut encore obtenir comme phase solide l'hydrate du chromate tétrasodique, $Na^4CrO^5 . 13 H^2O$. MM. Mylius et Funk [1]) ont déjà décrit ce sel et déterminé sa solubilité; ils ont d'ailleurs déterminé aussi la solubilité des autres sels dans l'eau pure.

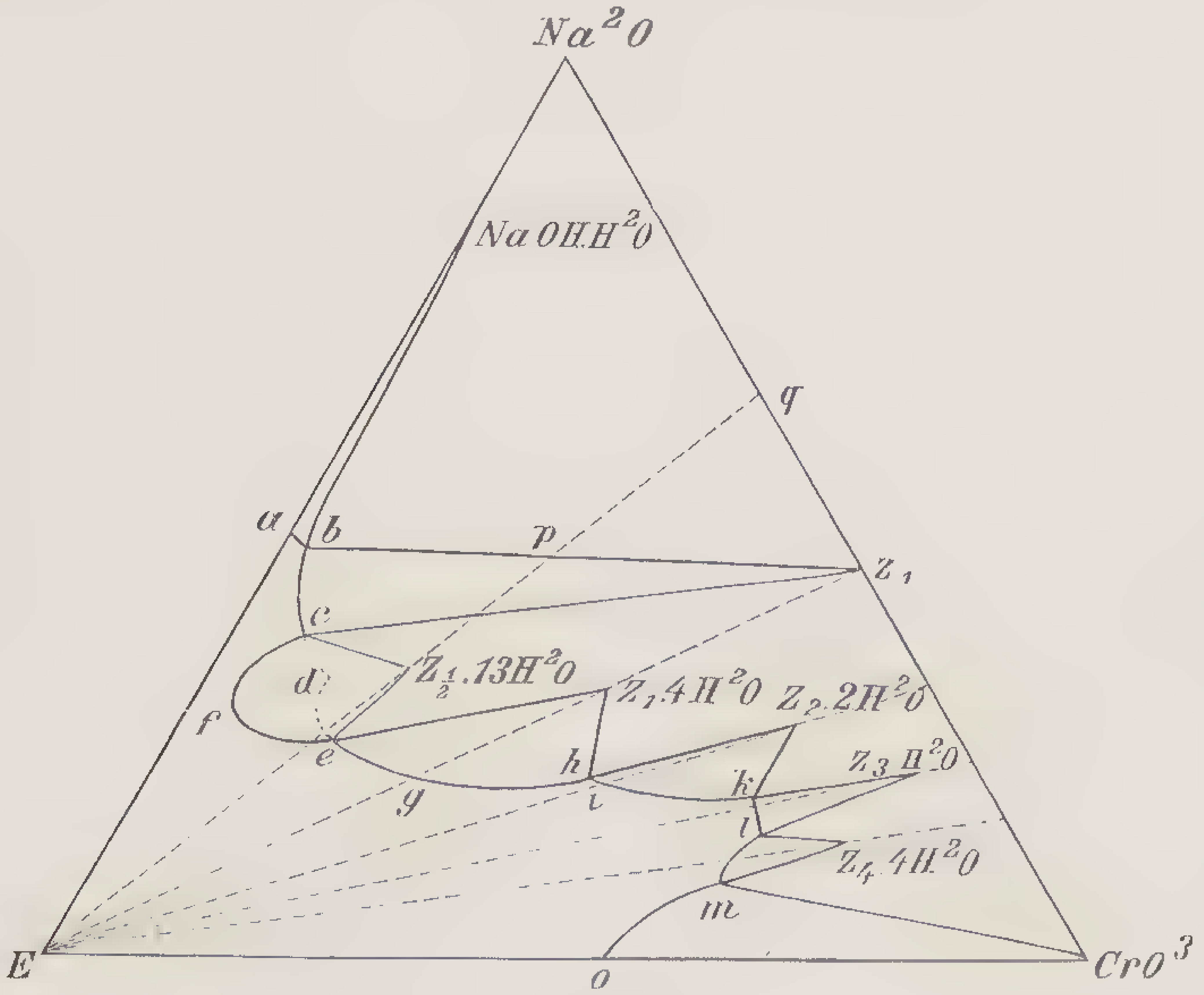


Fig. 4.

Le tableau 6 donne les compositions des solutions saturées à 30° et des restes correspondants; on trouve dans la colonne 6 encore une fois les solides dont les solutions sont saturées. $Z_{1/2} . 13 H^2O$ signifie le chromate tétrasodique $Na^4CrO^5 . 13 H^2O$.

Les résultats sont représentés schématiquement dans la fig. 4. Quand on sature de l'eau à 30° d'hydroxyde de sodium, on obtient comme

---

[1]) *Wissenschaftl. Abhandlung der Physik.-Techn. Reichsanstalt* III, 449 (1900).

phase solide l'hydrate $NaOH.H^2O$. D'après M. PICKERING [1]) la solution contient alors $\pm$ 54,1 % $NaOH$ ou $\pm$ 42 % Na^2O; suivant M. DIETZ 41,27 % Na^2O. Le point *a* correspond à cette solution. La courbe *ab* représente les solutions saturées de $NaOH.H^2O$; cette courbe est toute petite, puisqu'une solution qui ne contient que 2 % CrO^3 (tableau 6, n°, 2) laisse déjà déposer du monochromate. La courbe *bc* est la courbe de saturation du monochromate Na^2CrO^4, représenté par Z_1 sur la figure. En *c* commence une nouvelle courbe de saturation, savoir la courbe *cfe* du chromate tétrasodique $Z_{1/2}.13H^2O$, qui se termine en *e* sur la courbe de saturation *egh* du monochromate hydraté $Z_1.4H^2O$.

Ainsi donc le monochromate se présente tant à l'état anhydre (courbe *bc*) qu'à l'état d'hydrate avec quatre molécules d'eau de cristallisation (courbe *egh*); il est à remarquer toutefois que les deux courbes de saturation sont séparées par la courbe *cfe* du chromate tétrasodique. Nous verrons tantôt quelles sont les conséquences particulières de cette situation des courbes. Quand on prolonge les courbes *bc* et *hge* à l'intérieur du domaine d'existence du chromate tétrasodique, elles s'y coupent en un point *d*. J'ai figuré ces prolongements en pointillé; ils représentent des solutions peu stables qui, pour devenir stables, se transforment en chromate tétrasodique et une solution de la courbe *cfe*. Je suis néanmoins parvenu à déterminer un point aussi bien sur *cd* que sur *ed*; le premier est mentionné comme n°. 9 au tableau 6, le second comme n°. 18. Comme la droite $E—Z_{1/2}.13H^2O$ coupe la courbe de saturation du chromate tétrasodique, bien que tout près de son extrémité *e*, ce chromate est soluble dans l'eau pure sans décomposition; la solution contient alors 18,44 % CrO^3 et 22,86 % Na^2O ou 41,3 % Na^4CrO^5. Le monochromate hydraté n'est pas non plus décomposé par l'eau pure; sa solubilité dans l'eau, indiquée par le point *g*, est 46,627 %. Les déterminations de MM. MYLIUS et FUNK (l. c.) donnent une solubilité de 46,8 %; celles de M. SALKOWSKI [2]) 46,6 %.

[1]) *Journ. Chem. Soc.*, 63, 890, 1893.
[2]) *Ber. d. d. chem. Ges.*, 34, 1947, 1901.

Tableau 6.

Composition en poids en pourcents à 30°.

N°.	Solution		Reste		Phase solide
	°/₀ CrO^3	°/₀ Na^2O	°/₀ CrO^3	°/₀ Na^2O	
1	0	±42	—	—	$NaOH . H^2O$
2	2,001	41,436	5,831	42,639	$NaOH . H^2O + Z_1$
3	2,039	40,89	—	—	Z_1
4	2,906	37,495	—	—	Z_1
5	4,233	35,509	27,522	36,567	Z_1
6	6,498	32,90	—	—	Z_1
7	6,638	32,343	27,721	34,598	Z_1
8	10,209	29,695	33,682	33,541	Z_1
9	15,192	27,063	37,07	32,199	*Z_1
10	10,215	29,386	15,478	28,409	$Z_1 + Z^1/_2 . 13 H^2O$
11	8,932	28,494	18,085	26,886	$Z^1/_2 . 13 H^2O$
12	8,619	26,913	—	—	"
13	10,737	25,545	17,742	26,171	"
14	13,123	23,905	18,566	25,917	"
15	17,734	23,127	—	—	"
16	18,44	22,86	—	—	"
17	19,26	22,98	21,535	25,312	$Z^1/_2 . 13 H^2O + Z_1 . 4 H^2O$
18	17,836	24,209	26,242	24,976	*$Z_1 . 4 H^2O$
19	20,06	22,03	26,966	23,376	"
20	22,201	20,668	31,973	23,468	"
21	28,82	17,88	—	—	"
22	38,932	16,302	40,70	20,828	"
23	48,697	16,493	47,49	19,753	$Z_1 . 4 H^2O + Z_2 . 2 H^2O$
24	50,68	15,72	—	—	$Z_2 . 2 H^2O$
25	55.091	14,441	—	—	"
26	58,077	13,893	62,764	17,375	"
27	64,235	13,666	65,563	16,753	"
28	66,129	13,70	69,485	16,062	$Z_2 . 2 H^2O + Z_3 . H^2O$
29	65,98	14,146	69,46	15,153	$Z_3 . H^2O$
30	67,365	12,52	70,722	13,604	"
31	68,457	10,945	73,875	13,383	$Z_3 . H^2O + Z_4 . 4 H^2O$
32	66,88	9,846	71,274	10,666	$Z_4 . 4 H^2O$
33	66,669	9,838	75,765	9,296	?
34	70,061	11,851	83,946	9,574	*?
35	69,04	11,039	81,798	6,426	* CrO^3
36	68,033	9,942	82,11	5,64	* "
37	67,844	9,814	82,852	5,419	* "
38	65,720	6,311	85,978	2,566	"
39	64,48	4,508	79,49	2,71	"
40	62,28	0	—	—	"

Au point h commence la courbe de saturation hik du bichromate $Na^2Cr^2O^7\ 2 H^2O$; comme la droite $E—Z_2 . 2 H^2O$ coupe cette courbe en i, ce point représente la solution aqueuse saturée de ce sel. Ce

point est très voisin d'une des extrémités h; je ne l'ai pas déterminé. MM. Mylius et Funk (l. c.) ont trouvé 66,4 % $Na^2Cr^2O^7$, ce qui s'accorde fort bien avec mes déterminations relatives à la courbe hik.

La courbe kl est la courbe de saturation du trichromate $Na^2Cr^3O^{10}.H^2O$; cette courbe est fort petite, puisque les deux extrémités correspondent à une différence de 2,3 CrO^3 et 2,8 % Na^2O (tableau 6, n^{os}. 28 et 31). J'ai déterminé encore deux autres points de cette courbe, l'un (n°. 30) situé entre k et l, l'autre (n°. 29) sur le prolongement de lk, dans le secteur $hik\,Z_2.2H^2O$; ce dernier représente donc un état peu stable. Je ne suis pas certain si la phase solide qui sature les solutions de la courbe kl est l'hydrate $Na^2Cr^3O^{10}.H^2O$ ou le sel anhydre $Na^2Cr^3O^{10}$. Il se pourrait d'ailleurs que la courbe se compose de deux parties, dont l'une représente des solutions saturées par l'hydrate, l'autre par le sel anhydre. Mais, comme le domaine d'existence de ces sels est fort restreint, c'est une question assez difficile à trancher. L'analyse du reste ne donne pas aisément, dans ce cas, la réponse à la question: une toute petite erreur a notamment une grande importance, puisque les droites de conjugaison sont presque parallèles à la droite E—$Z_3.H^2O$.

MM. Mylius et Funk (l. c.) affirment toutefois que l'hydrate $Z_3.H^2O$ donne à 30° une solution saturée dans l'eau pure: leurs déterminations donnent une solubilité d'environ ± 81,3 % $Na^2Cr^3O^{10}$. Quand on représente cette solubilité par un point dans notre diagramme, on trouve que ce point est situé quelque peu dans le secteur $kl\,Z_3.H^2O$.

Comme d'après mes observations la courbe kl coupe la droite E—$Z_3.H^2O$, il s'ensuit que l'hydrate, — ou le sel anhydre —, est soluble dans l'eau pure sans décomposition, le point d'intersection correspond à une teneur de ± 80 % $Na^2Cr^3O^{10}$.

Je n'ai déterminé que deux points de la courbe de saturation lm du tétrachromate $Na^2Cr^4O^{13}.4H^2O$, savoir le point terminal l (n°. 31) et puis encore le n°. 32; la situation de l'autre extrémité m n'est donc pas connue. La raison pour laquelle je n'ai pas déterminé un plus grand nombre de points de cette courbe, c'est que le tétrachromate ne paraît se mettre que fort lentement en équilibre avec le liquide. Prenons p. ex. le n°. 33. La solution obtenue est très voisine du n°. 32; mais par l'analyse du reste on voit que la phase solide n'était ni Z_4 ou son hydrate $Z_4.4H^2O$, ni CrO^3. Il se peut que le dépôt fût un mélange qui n'était pas encore en équilibre avec la solution, même après avoir été secouée avec elle pendant deux jours.

Le retard dans la formation de l'hydrate $Z_4 . 4H^2O$ a encore été prouvé par la détermination de la courbe *om*, qui représente les solutions saturées d'anhydride chromique. En dehors de l'extrémité *o* j'en ai déterminé cinq autres points encore. Mais les n°. 35, 36 et 37 paraissent être des solutions peu stables, situées sur le prolongement de la courbe *om*, à l'intérieur du secteur $l m Z_4 . 4H^2O$.

Il résulte de ce qui précède qu'on obtient successivement comme phases solides: $NaOH.H^2O$, $NaOH.H^2O + Na^2CrO^4$, Na^2CrO^4, $Na^2CrO^4 + Na^4CrO^5.13H^2O$, $Na^4CrO^5.13H^2O$, $Na^4CrO^5.13H^2O +$ $Na^2CrO^4.4H^2O$, $Na^2CrO^4.4H^2O$, $Na^2CrO^4.4H^2O + Na^2Cr^2O^7.2H^2O$, $Na^2Cr^2O^7.2H^2O$, $Na^2Cr^2O^7.2H^2O + Na^2Cr^3O^{10}.H^2O$, $Na^2Cr^3O^{10}.H^2O$, $Na^2Cr^3O^{10}.H^2O + Na^2Cr^4O^{13}.4H^2O$, $Na^2Cr^4O^{13}.4H^2O$, $Na^2Cr^4O^{13}.4H^2O + CrO^3$ et enfin CrO^3 seul.

Je n'ai plus qu'à mentionner un seul point important, savoir le rapport entre les deux sels Na^2CrO^4 et $Na^4CrO^5.13H^2O$. Quand on introduit de l'anhydride chromique dans une solution saturée d'hydroxyde de sodium, on s'attendrait à voir se former d'abord le sel $Na^4CrO^5.13H^2O$; or il résulte de la fig. 5 qu'il n'en est pas ainsi, et qu'il se forme d'abord du monochromate Na^2CrO^4; ce n'est que par addition d'une quantité plus grande encore de CrO^3 que ce monochromate se transforme en $Na^4CrO^5.13H^2O$.

Le phénomène inverse est également surprenant; quand on ajoute de l'hydroxyde, ou sa solution saturée, à $Na^4CrO^5.13H^2O$, ce sel transforme en Na^2CrO^4.

On observe ainsi ce phénomène particulier qu'en ajoutant de l'anhydride chromique on transforme un chromate en un autre contenant moins de CrO^3 (savoir Na^2CrO^4 en $Na^4CrO^5.13H^2O$), et qu'en ajoutant de l'hydroxyde de sodium on obtient un sel avec moins de Na^2O ($Na^4CrO^5.13H^2O$ devient alors Na^2CrO^4).

Nous allons examiner ce phénomène d'un peu plus près. L'expérience apprend que la courbe de saturation de $Na^4CrO^5.13H^2O$, c. à d. la courbe *efc*, ne coupe pas la courbe *ab*, mais bien la courbe *bcd* en *c*. Il résulte de là le rapport que nous venons de décrire.

Une autre possibilité aurait été celle-ci, que la courbe *cfe* ne coupe pas la courbe *bcd*, mais *ab* en un point compris entre *a* et *b*. Alors le sel anhydre Na^2CrO^4 ne pourraît être en équilibre avec des solutions saturées, du moins quand on ne considère que des états stables et non des états métastabiles. Les rapports seraient alors tout différents.

L'addition d'anhydride chromique à une solution saturée d'hydroxyde de sodium aurait alors comme conséquence une séparation de $Na^4CrO^5.13H^2O$.

Ainsi donc un dépôt de Na^2CrO^4 doit se produire quand la courbe de saturation de $Na^4CrO^5.13H^2O$ aboutit à celle de Na^2CrO^4, une séparation de $Na^4CrO^5.13H^2O$ quand elle se termine sur la courbe de saturation de l'hydrate $NaOH.H^2O$.

La possibilité des phénomènes que je viens de considérer est étroitement liée, d'ailleurs, à la teneur en eau de l'hydrate $Na^4CrO^5.13H^2O$. Considérons un hydrate $Na^4CrO^5.nH^2O$, représenté par un point de la droite Eq; sa courbe de saturation serait évidemment une autre que efc. Aussi longtemps que cet hydrate tombe sur Ep, sa courbe de saturation peut avoir l'allure de la fig. 4; mais on reconnaît aisément que cette allure est impossible quand l'hydrate est représenté par un point de la portion pq. Comme le point p correspond à une proportion d'eau de $\pm 27\ \%$, le chromate tétrasodique doit contenir au moins cinq molécules d'eau. Puisque le sel en question contient 13 molécules d'eau, les rapports, tels qu'ils ont été observés, sont possibles.

Nous avons vu tantôt que, quand on ajoute CrO^3 à une solution saturée d'hydroxyde de sodium, il se sépare Na^2CrO^4. Si l'on trace, à partir du point CrO^3, deux droites enfermant le secteur $cfe.Z_{1/2}.13H^2O$, ces droites coupent le côté $E—Na^2O$ en deux points situés entre E et a. Prenons maintenant une solution non saturée d'hydroxyde de sodium, de composition telle qu'elle soit représentée par un point compris entre les deux points d'intersection précédents; alors la droite qui réunit ce point à CrO^3 coupe le secteur $cfe.Z_{1/2}.13H^2O$. Si l'on ajoute donc de l'anhydride chromique à cette solution d'hydroxyde de sodium, il doit se séparer $Na^4CrO^5.13H^2O$. Nous observons donc ce phénomène remarquable, que par addition de CrO^3 à une solution saturée d'hydroxyde de sodium il se précipite Na^2CrO^4, tandis qu'il se dépose $Na^4CrO^5.13H^2O$ quand ajoute cet anhydride à une solution moins concentrée.

8. Résumé des résultats.

J'ai décrit dans les chapitres précédents comment se comportent les divers chromates; nous allons maintenant en faire la comparaison.

Nous avons constaté en premier lieu que tous les mono- et bichromates sont solubles sans décomposition dans l'eau pure; des tri- et tétrachromates il n'y a que ceux de sodium qui le soient; ceux de potassium et d'ammonium sont décomposés par l'eau.

Le tableau suivant donne la solubilité des divers monochromates:

Une solution aqueuse saturée contient à 30°:

28,80 % $(NH^4)^2CrO^4$,	ou bien	100 gr.	d'eau	dissolv.	40,46 gr.	de sel
39,36 % K^2CrO^4	„	100 „	„	„	64,91 „	„
46,627 % Na^2CrO^4	„	100 „	„	„	87,36 „	„
49,985 % Li^2CrO^4	„	100 „	„	„	99,94 „	„

On voit donc que de ces quatre monochromates c'est le chromate d'ammonium qui a la solubilité la plus faible, celui de lithium qui a la solubilité la plus forte.

Le tableau suivant fait connaître la solubilité des bichromates.

Une solution aqueuse saturée contient à 30°:

15,34 % $K^2Cr^2O^7$,	ou bien	100 gr.	d'eau	dissolvent	18,12 gr.	de sel
32,05 % $(NH^4)^2Cr^2O^7$	„	100 „	„	„	47,17 „	„
56,6 % $Li^2Cr^2O^7$	„	100 „	„	„	130,4 „	„
66,4 % $Na^2Cr^2O^7$,	„	100 „	„	„	197,6 „	„

On voit par ce tableau que l'ordre de succession des solubilités est tout autre pour les bichromates que pour les monochromates.

Pour faciliter encore la comparaison des mono- et bichromates, je donne en outre le tableau suivant.

100 gr. d'eau dissolvent à 30°:

40,46 gr. $(NH^4)^2CrO^4$	47,17 gr. $(NH^4)^2Cr^2O^7$
64,91 „ K^2CrO^4	18,12 „ $K^2Cr^2O^7$
87,36 „ Na^2CrO^4	197,6 „ $Na^2Cr^2O^7$
99,94 „ Li^2CrO^4	130,4 „ $Li^2Cr^2O^7$.

On voit que les bichromates de sodium et de lithium sont beaucoup plus solubles que les monochromates correspondants; le bichromate d'ammonium est un peu plus soluble que le monochromate et le bichromate de potassium est beaucoup moins soluble que le monochromate du même métal.

Les diagrammes que nous avons décrits font clairement voir que la

solubilité de l'anhydride chromique dans l'eau est augmentée par l'addition d'un alcali. Le domaine d'existence de CrO^3 solide est fort différent suivant l'hydroxyde alcalin ajouté. Avec la potasse caustique ou l'ammoniaque il est assez restreint; il est beaucoup plus grand avec l'hydroxyde de sodium et surtout de lithium.

Les domaines d'existence des hydroxydes alcalins solides ont également une étendue fort différente; celui de $KOH.2H^2O$ est très petit, celui de $NaOH.H^2O$ est un peu plus grand et celui de $LiOH.H^2O$ est très grand.

On peut déduire d'ailleurs de ces diagrammes que les solutions saturées des divers monochromates ne se comportent pas de la même manière quand on y ajoute CrO^3. Avec les monochromates de lithium, de potassium et d'ammonium il peut se produire une séparation du bichromate correspondant; avec une solution de monochromate de sodium cela est impossible.

Pour finir je désire encore dire un mot du choix des composantes. J'ai pris p. ex. pour composantes: K^2O, CrO^3 et H^2O. La raison en est que tous les sels et solutions que j'ai examinés et considérés peuvent être constitués par ces trois éléments. Il est vrai que j'aurais pu représenter les équilibres à l'aide de deux diagrammes, dont l'un aurait p. ex. comme composantes K^2CrO^4, CrO^3 et H^2O, l'autre K^2CrO^4, K^2O et H^2O. Il est à peine nécessaire de dire que cela ne modifierait en rien les conclusions, puisque ces dernières sont évidemment indépendantes du mode de représentation. Il se peut toutefois que dans des considérations théoriques, relatives p. ex. à la surface ζ, cette question des composantes soit suffisamment importante pour lui prêter plus d'attention. J'y reviendrai peut-être dans une étude théorique.

Leyden, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université,
octobre 1905.

UNE NOUVELLE MÉTHODE POUR DÉTERMINER LA LOI SUIVANT LAQUELLE LE POUVOIR RAYONNANT DU DISQUE SOLAIRE VARIE DU CENTRE AU BORD,

PAR

W. H. JULIUS.

On sait que l'éclat du disque solaire diminue notablement du centre vers le bord. Bien que cette particularité importante du phénomène solaire soit une des premières dont chaque théorie du soleil dût rendre compte, elle conduit à des problèmes tellement difficiles qu'une explication satisfaisante manque encore complètement pour le moment. Même l'étude empirique de la loi suivant laquelle le pouvoir rayonnant varie à travers le disque n'est pas encore fort avancée.

Toutes nos connaissances à ce sujet sont basées sur des recherches dans lesquelles *l'image* du soleil est explorée par un photomètre, ou une pile thermo-électrique, ou un bolomètre, ou un radiomicromètre. Les résultats obtenus par divers observateurs sont assez discordants [1]. Il se peut que cela provienne en partie d'erreurs expérimentales ou accidentelles; mais il y a aussi une erreur systématique, qui doit avoir influencé de la même manière tous les résultats ainsi obtenus, et qui provient de la diffusion des rayons par l'atmosphère terrestre. En un point quelconque de l'image du soleil on n'observe pas seulement le rayonnement provenant du point correspondant du disque, mais encore des rayons dispersés émanant d'autres points. Cet effet perturbateur doit évidemment varier en intensité avec l'état de notre atmosphère, mais il doit toujours agir d'une manière égalisante, les parties de l'image

[1]) Voir J. Scheiner, Strahlung und Temperatur der Sonne, pp. 43 à 49, 1899.

situées près du bord recevant une plus grande quantité de rayons dispersés, venant des portions centrales du disque, que les parties centrales de l'image n'en reçoivent des portions marginales du disque.

Il est possible d'éviter complètement cette source d'erreurs en employant une méthode dans laquelle le pouvoir rayonnant des diverses parties du disque est déduit d'observations faites pendant une éclipse totale du soleil.

Supposons que nous connaissions exactement la courbe représentant l'intensité du rayonnement solaire en fonction du temps, depuis le premier jusqu'au quatrième contact [1]). Cette courbe nous apprend la quantité dont le rayonnement total a augmenté ou diminué entre deux instants quelconques. Chaque accroissement (positif ou négatif) est causé exclusivement par des rayons provenant du fuseau du disque solaire que le bord de la lune semble avoir traversé entre ces deux instants.

Figurons-nous qu' à partir du 3^{me} contact le temps soit divisé en intervalles égaux, de deux minutes p. ex., et que la position du bord de la lune à la fin de chaque intervalle soit tracée sur le disque solaire. Ce disque est alors divisé en 39 bandes étroites, qui fournissent successivement les quantités *connues* a, b, c, d etc. au rayonnement total.

Distinguons maintenant sur le disque solaire n zones concentriques et représentons par x_α, x_β, . . ., x_ν le rayonnement fourni par ces zones par unité de surface (conformément aux résultats obtenus par MM. LANGLEY et FROST, nous supposerons que le pouvoir rayonnant varie uniquement avec la distance au centre et non avec l'angle de position).

Alors une quelconque des bandes contribue au rayonnement total pour une partie :

$$d = \delta_1 x_\alpha + \delta_2 x_\beta + \ldots \ldots + \delta_n x_\nu ,$$

[1]) On se rappellera qu'à Burgos l'observation de l'éclipse du 30 août 1905 n'a pas été favorisée par un ciel serein (voyez le rapport préliminaire dans le compte rendu de la séance du 25 novembre 1905 de l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam). Les mesures du rayonnement total ont néanmoins fourni quelques résultats dont la précision est suffisante pour légitimer que dans le travail actuel je fasse usage de la courbe de rayonnement obtenue à cette occasion. D'autres particularités relatives à ces observations seront publiées sous peu dans le rapport complet de notre expédition.

quand elle découpe une aire δ_1 de la première zone, une aire δ_2 de la seconde etc. La bande suivante fournit

$$e = \varepsilon_1 x_\alpha + \varepsilon_2 x_\beta + \ldots\ldots + \varepsilon_n x_\nu,$$

et ainsi de suite. Nous obtenons ainsi 39 équations qui permettent de résoudre les n inconnues $x_\alpha, x_\beta, \ldots, x_\nu$.

Détermination des coefficients des n inconnues.

J'ai déterminé les coefficients $\delta_1, \delta_2, \ldots, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ par pesées. Sur un morceau d'excellent papier, bien homogène, j'ai dessiné le disque solaire et je l'ai divisé en un nombre convenable de zones concentriques, coupées par les arcs représentant le bord lunaire dans ses positions successives. M. le Prof. A. A. Nijland a eu l'obligeance de me communiquer les données astronomiques suivantes, nécessaires à ce tracé:

contact	I	II	III	IV
angle de position	293°,4	104°,5	304°,9	114°,9
temps local	$23^h33^m10^s$	$0^h51^m58^s$	$0^h55^m39^s$	$2^h12^m14^s$

Rayon lunaire : rayon solaire = 132,8 : 126,8.

J'ai commencé par séparer soigneusement les bandes et je les ai pesées (pour un contrôle ultérieur). Puis j'ai découpé chaque bande suivant les cercles des zones et j'ai pesé séparément les diverses pièces. Afin de pouvoir reconnaître les pièces, j'ai colorié différemment les zones en les bordant d'un mince trait de couleur d'eau. Les pesées, d'une précision d'un demi-milligramme, ont fourni les coefficients des inconnues x_α, x_β, ..., x_ν. Comme unité de surface adoptée pour la mesure du disque solaire, j'ai donc pris la surface d'un morceau du papier à dessin pesant un milligramme.

La largeur de chacune des cinq zones concentriques les plus voisines du bord était $^1/_{20}$ du rayon solaire; puis venaient sept zones larges de $^1/_{10}$ du rayon, de sorte qu'il restait autour du centre un cercle dont le rayon était $^1/_{20}$. Les distances moyennes des zones au centre, exprimées en millièmes du rayon, je les emploierai maintenant comme indices $\alpha, \beta, \ldots$ de nos 13 inconnues, qui pourront donc s'écrire

$$x_{975}, x_{925}, x_{875}, x_{825}, x_{775}, x_{700}, x_{600}, x_{500}, x_{400}, x_{300}, x_{200}, x_{100}, x_0.$$

$a = 126\, x_{975}$

$b = 66\, x_{975} + 101\, x_{925}$

$c = 28\, x_{975} + 59\, x_{925} + 84\, x_{875} + 1\, x_{825}$

$d = 18\, x_{975} + 29\, x_{925} + 50{,}5 x_{875} + 77\, x_{825} + 1{,}5 x_{775}$

$e = 13\, x_{975} + 19\, x_{925} + 27{,}5 x_{875} + 46\, x_{825} + 69{,}5 x_{775} + 2\, x_{700}$

$f = 10\, x_{975} + 14\, x_{925} + 19\, x_{875} + 28\, x_{825} + 40\, x_{775} + 66\, x_{700}$

$g =$

$h = 8\, x_{975} + 10\, x_{925} + 12\, x_{875} + 15\, x_{825} + 18\, x_{775} + 57\, x_{700} + 58\, x_{600}$

$i =$

$j = 7\, x_{975} + 8\, x_{925} + 9\, x_{875} + 10{,}5 x_{825} + 12{,}5 x_{775} + 30\, x_{700} + 48\, x_{600} + 51\, x_{500}$

$k =$

$l = 6\, x_{975} + 6{,}5 x_{925} + 7\, x_{875} + 8\, x_{825} + 9\, x_{775} + 23\, x_{700} + 28{,}5 x_{600} + 40\, x_{500} + 45\, x_{400}$

$m =$

$n = 5{,}5 x_{975} + 6\, x_{925} + 7\, x_{875} + 8\, x_{825} + 8\, x_{775} + 19\, x_{700} + 21\, x_{600} + 25\, x_{500} + 33\, x_{400} + 36\, x_{300}$

$o =$

$p = 5{,}5 x_{975} + 6\, x_{925} + 6{,}5 x_{875} + 7\, x_{825} + 7\, x_{775} + 16\, x_{700} + 17{,}5 x_{600} + 19{,}5 x_{500} + 22{,}5 x_{400} + 26{,}5 x_{300} + 31\, x_{200}$

$q =$

$r = 5{,}5 x_{975} + 6\, x_{925} + 6{,}5 x_{875} + 7\, x_{825} + 7\, x_{775} + 15{,}5 x_{700} + 16{,}5 x_{600} + 17{,}5 x_{500} + 18{,}5 x_{400} + 18{,}5 x_{300} + 21{,}5 x_{200} + 20 . x_{100}$

23* $s =$

$t = 5{,}5 x_{975} + 6\, x_{925} + 6{,}5 x_{875} + 7\, x_{825} + 7\, x_{775} + 15\, x_{700} + 15{,}5 x_{600} + 16{,}5 x_{500} + 17\, x_{400} + 17{,}5 x_{300} + 18\, x_{200} + 19\, x_{100} + 8 x_{0}$

Les équations sont écrites à la page 347. Je me suis contenté d'en prendre 13; en augmentant leur nombre je n'aurais pas atteint une plus grande précision, puisque les valeurs de *a*, *b*, *c* etc. devaient être déduites de la courbe du rayonnement, c. à d. par une interpolation graphique, et il va de soi que dans cette opération on a déjà tenu compte de *toutes* les observations.

Détermination des termes constants des équations.

Le tableau I (p. 349) contient les résultats des observations faites à Burgos avec notre actinomètre. La deuxième colonne donne les écarts galvanométriques, au moyen desquels ont été calculés les nombres de la troisième colonne, représentant l'intensité du rayonnement [1]).

A cause des nuages il y a de grandes lacunes dans la série des observations; en représentant graphiquement les résultats, on reconnaît néanmoins qu'il n'y a pas grand danger de se tromper, en traçant la courbe de telle manière qu'elle s'accorde aussi bien que possible avec les données expérimentales. Il était tout naturel de ne pas tracer la courbe *à travers la série des points*, mais *de manière à joindre les points les plus élevés*, car les valeurs observées ne pouvaient être que trop petites. Il n'a été fait exception que pour la valeur observée à $0^h17^m3^s$; il est fort probable que cette valeur est trop élevée par suite d'une erreur instrumentale.

La partie moyenne de la courbe du rayonnement a été reproduite sur la planche IV. Pour déterminer *a*, *b*, *c* etc. je me suis servi de la portion comprise entre 0^h55^m et 1^h37^m, que j'ai construite avec beaucoup de soin à une plus grande échelle. Il y a lieu de remarquer que la précison relative des petites ordonnées (correspondant à un petit

[1]) On trouvera des détails relatifs au rapport entre les nombres de ces deux colonnes dans le rapport de l'expédition hollandaise. La méthode et les instruments employés à Burgos sont les mêmes que ceux qui ont été décrits dans „Total Eclipse of the Sun, May 18, 1901. Reports on the Dutch Expedition to Karang Sago, Sumatra, N°. 4: Heat Radiation of the Sun during the Eclipse", by W. H. Julius. Les nombres de la troisième colonne sont proportionnels au rayonnement total venant d'une plage circulaire du ciel, de 3° de diamètre et dont le soleil occupe le centre.

Tableau I.

Temps	Ecarts galvanométriques	Intensité du rayonnement	Temps	Ecarts galvanométriques.	Intensité du rayonnement
h m s			h m s		
22 28 48	280	1750000	0 20 48	128,5	819000
36 0	231	1444000	2e contact 51 58		
38 33	287	1794000	53 53	3	9
			54 28	13	13
46 58	287	1794000	55 18	33	33
51 38	270	1688000	3e contact 55 40		
53 49	260,5	1631000	55 58	600?	600?
56 8	278,5	1745000	57 58	118,5	23000
			58 33	98,5	19100
23 4 58	256	1610000	59 13	219,5	42700
8 3	283,5	1786000	59 53	286	55700
9 56	284,5	1792000	1 1 18	232,5	74800
11 44	275	1736000	2 28	170	108800
1er contact 33 8			3 3	152,5	97700
35 48	226	1430000			
38 3	256,5	1625000	7 38	323,5	207000
40 38	269,5	1709000			
41 38	270	1712000	21 15	331,5	635000
42 48	270,5	1715000	22 3	347,5	665000
44 0	260	1649000	23 3	151,5	676000
45 33	259,5	1646000	23 58	162	722000
46 38	256,5	1627000	24 53	167	745000
47 52	248,5	1566000	25 53	174	776000
48 53	250,5	1589000	26 53	180,5	805000
50 8	249	1580000	27 53	186,5	832000
51 33	241	1529000	28 58	194	865000
53 8	233,5	1483000	30 8	201	897000
55 3	227	1442000	31 8	207,5	926000
56 33	226	1435000	32 11	213	950000
58 23	216,5	1376000	33 13	220	981000
			34 20	225.5	1007000
0 7 23	192	1222000	35 25	232.5	1037000
8 53	184	1170000	36 34	237,5	1060000
10 28	177	1127000			
11 43	171.5	1091000	2 1 58	338	1506000
13 13	165,5	1054000	3 8	248	1581000
14 58	159	1013000	4e contact 12 24		
17 3	150	956000	13 18	258.5	1648000
19 28	136	867000	14 20	260	1657000

Tableau II.

Temps	Ordonnées de la courbe du rayonnement	Ordonnées de la courbe du rayonnement corrigée	Accroissements
h m s 0 55 40	0	0	
57 40	20,1	20,1	20,1 = *a*
59 40	52,5	52,5	32,4 = *b*
1 1 40	91,0	91,0	38,5 = *c*
3 40	136,5	136,5	45,5 = *d*
5 40	187	187	50,5 = *e*
7 40	240	241	54 = *f*
9 40	296	297	56 = *g*
11 40	354	355	58 = *h*
13 40	412	414	59 = *i*
15 40	472	474	60 = *j*
17 40	532	535	61 = *k*
19 40	594	597	62 = *l*
21 40	655	659	62 = *m*
23 40	717	721	62 = *n*
25 40	776	783	62 = *o*
27 40	834,5	844,5	61,5 = *p*
29 40	891,5	905,5	61 = *q*
31 40	947	966	60,5 = *r*
33 40	1001	1026	60 = *s*
35 40	1053,5	1085,5	59,5 = *t*

Tableau III.

Rayonnement par unité de surface des zones concentriques du disque solaire
$x_{975} = 0{,}1595$
$x_{925} = 0{,}2166$
$x_{875} = 0{,}2501$
$x_{825} = 0{,}3023$
$x_{775} = 0{,}3290$
$x_{700} = 0{,}3488$
$x_{600} = 0{,}3662$
$x_{500} = 0{,}3843$
$x_{400} = 0{,}4153$
$x_{300} = 0{,}4278$
$x_{200} = 0{,}4240$
$x_{100} = 0{,}4380$
$x_{0} = 0{,}4388$

nombre de minutes après la totalité) est presque aussi grande que celle des grandes ordonnées, parce que les écarts galvanométriques d'où ces ordonnées ont été déduites sont tous compris entre 118 et 347 divisions. Le tableau II (p. 350) se rapporte à cette partie de la courbe du rayonnement. La seconde colonne donne les ordonnées de la courbe à $0^h55^m40^s$ et après des intervalles de deux minutes; l'unité correspond à l'intensité 1000.

Cette courbe des observations doit toutefois être corrigée, à cause de cette circonstance que la hauteur du soleil a diminué dans l'intervalle. Pour effectuer cette correction nous pouvons procéder comme suit. Sauf une influence possible de taches ou de facules, il n'y a aucune raison pour laquelle la courbe de l'éclipse ne serait pas symétrique, si la hauteur du soleil (et aussi les conditions de notre atmosphère) restait constante. Entre 23^h et 1^h la hauteur ne varie que fort peu. Admettant $0^h53^m50^s$ comme l'instant du milieu de l'éclipse, nous traçons une droite horizontale par un point m correspondant à cette époque. La droite coupe la branche descendante de la courbe au point l; prenant $mn = ml$ nous trouvons un point n de la courbe de radiation hypothétique pour une hauteur constante du soleil. En opérant de la même façon pour quelques autres points encore, nous pouvons nous faire une idée de la grandeur de la correction continûment croissante qu'il faut appliquer aux ordonnées de la branche ascendante. D'ailleurs, en déterminant cette correction, nous avons tenu compte aussi des mesures de M. K. Angström, relatives à l'intensité du rayonnement pour diverses hauteurs du soleil [1]).

La troisième colonne du tableau II contient les ordonnées de la courbe corrigée; on trouve dans la quatrième colonne les accroissements successifs, qui sont évidemment les valeurs que nous devons attribuer aux termes constants de nos équations.

[1]) K. Angström, Intensité de la radiation solaire à différentes altitudes. Recherches à Ténériffe 1895 et 1896.

Résultats.

En résolvant les équations on trouve les nombres du tableau III; les résultats sont représentés graphiquement dans la fig. 2 de la planche IV. A travers les points ainsi obtenus, j'ai tracé une courbe satisfaisant à la condition que la courbure diminue graduellement; elle nous fait connaître la loi suivant laquelle le pouvoir rayonnant varie du bord au centre du disque solaire. Posant égale à 100 l'ordonnée au centre, et exprimant au moyen de la même unité les autres ordonnées, nous obtenons des nombres qui sont comparables à ceux obtenus par d'autres observateurs.

On trouve au tableau IV la comparaison avec les observations spectro-photométriques de H. C. Vogel [1]), et les mesures du rayonnement total faites avec le radiomicromètre par M. Wilson [2]) et avec un couple thermo-électrique par M. Frost [3]). J'ajoute encore au tableau V les résultats d'une étude au spectrobolomètre par M. Very [4]), parce que ces nombres ont été employés par MM. Very et Schuster [5]) pour soumettre à un contrôle leurs explications du phénomène.

D'après les mesures de M. Frost le rayonnement total diminuerait du centre au bord à peu près dans le même rapport que le rayonnement correspondant à la longueur d'onde 650 $\mu\mu$, tandis que mes chiffres indiquent un décroissement assez semblable à celui que présentent les rayons de longueur d'onde 510 $\mu\mu$. A première vue ce résultat semble plaider en faveur des résultats obtenus par M. Frost, puisque le maximum de la courbe qui représente la variation de l'énergie dans le spectre solaire (peut-être vaudrait-il mieux parler du „centre de gravité" de la surface enfermée par cette courbe) est plus rapprochée de 650 $\mu\mu$ que de 510 $\mu\mu$. Cette conclusion est néanmoins fausse; les mesures de Vogel et Frost sont entâchées d'erreur, toutes deux de la même façon, par la diffusion atmosphérique. Si les observations spectrophotométriques avaient été indépendantes de cette influence, la vitesse de décroissement du rayonnement du centre vers le bord aurait été plus rapide,

[1]) H. C. Vogel, *Ber. d. Berl. Akad.*, 1877, p. 104.
[2]) W. E. Wilson, *Proc. Roy. Irish Acad.*, (3), 2, 299, 1892.
[3]) E. B. Frost, *Astron. Nachr.*, 130, 129, 1892.
[4]) F. W. Very, *Astroph. Journ.*, 16, 73, 1902.
[5]) A. Schuster, *Astroph. Journ.*, 16, 320, 1902; 21, 258, 1905.

Tableau IV.

Distance au centre du disque.	Mesures spectro-photométriques de H. C. Vogel						Rayonnement total		
							Récepteur dans l'image solaire		Courbe d'éclipse
	405 – 412 μμ	440 – 446 μμ	467 – 473 μμ	510 – 515 μμ	573 – 585 μμ	658 – 666 μμ	Wilson	Frost	Julius
0,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
0,1	99,6	99,7	99,7	99,7	99,8	99,9	99,9	99,9	99,8
0,2	98,5	98,7	98,8	98,7	99,2	99,5	99,6	99,4	98,8
0,3	96,3	96,8	97,2	96,9	98,2	98,9	98,8	98,4	96,6
0,4	93,4	94,1	94,7	94,3	96,7	98,0	97,3	96,3	94,0
0,5	88,7	90,2	91,3	90,7	94,5	96,7	95,3	93,6	90,3
0,6	82,4	84,9	87,0	86,2	90,9	94,8	92,5	89,8	85,5
0,7	74,4	77,8	80,8	80,0	84,5	91,0	88,7	84,6	79,5
0,75	69,4	73,0	76,7	75,9	80,1	88,1			75,3
0,8	63,7	67,0	71,7	70,9	74,6	84,3	83,9	77,9	70,1
0,85	56,7	59,6	65,5	64,7	67,7	79,0			63,5
0,9	47,7	50,2	57,6	56.6	59,0	71,0	74,9	68,0	55,0
0,95	34,7	35,0	45,6	44,0	46,0	58,0		(60,5)	44,0
1,0	13,0	14,0	16,0	16,0	25,0	30,0	45,1		(24,0)

Tableau V.

Distance au centre.	Mesures spectrobolométriques de F. W. Very.						
	416μμ	468μμ	550μμ	615μμ	781μμ	1010μμ	1500μμ
0,5	85,8	90,2	93,3	94,8	94,1	94,3	95,9
0,75	74,4	76,4	83,1	84,5	88,5	89,4	95,0
0,95	47,1	46,2	58,7	68,1	74,9	76,5	85,6

sans aucun doute, pour toutes les longueurs d'onde, et il est fort probable que l'allure du rayonnement pour la longueur d'onde 650 $\mu\mu$ aurait alors été mieux d'accord avec mes résultats qu'avec ceux, non corrigés, de M. Frost.

Il semble d'ailleurs que les mesures de M. Wilson aient été influencées par d'autres causes d'erreur que la dispersion atmosphérique, puisque ses nombres sont plus élevés que ceux obtenus par M. Frost, et ne s'accordent pas aussi bien que ces derniers avec la série spectrophotométrique.

Les observations de M. Very ont fourni, dans les régions du bord, des valeurs bien plus grandes que celles de Vogel. M. Very lui-même en a fait la remarque et fait observer que dans le rouge, où la chaleur est forte, le bolomètre l'emporte sur l'œil. Je dois cependant faire remarquer que dans des observations au spectrophotomètre il est plus facile de découvrir des erreurs instrumentales (réflexion ou diffusion de la lumière par les prismes, les lentilles, les tubes etc.) que dans des observations au spectrobolomètre.

Il me semble que l'observation d'une courbe d'éclipse au moyen d'un actinomètre très simple mais très sensible, sans lentilles ni miroirs, doit donner des résultats relatifs au rayonnement des diverses parties du disque solaire bien plus dignes de confiance que les valeurs obtenues jusqu'ici par d'autres procédés. Je désire insister plutôt sur les avantages de notre *méthode*, que sur l'exactitude des nombres obtenus à Burgos, dans des conditions qui n'étaient pas très favorables. Par un ciel serein on trouvera facilement la forme de la courbe d'éclipse avec une grande précision.

On pourra appliquer la même méthode à des rayons correspondant à une portion limitée du spectre; il suffira à cet effet de placer des filtres convenables devant l'un des diaphragmes de l'actinomètre. A l'occasion d'une nouvelle éclipse, il sera même possible de se servir d'un dispositif permettant d'amener successivement divers filtres devant l'ouverture; de cette manière, en employant un galvanomètre à indications rapides, il sera possible de déterminer, au moyen d'un même actinomètre, les courbes d'éclipse pour des rayons appartenant à cinq régions, ou même plus, du spectre solaire, et les résultats seront indépendants d'une dispersion sélective de l'atmosphère.

Remarques relatives aux hypothèses employées pour l'explication de la distribution du pouvoir rayonnant sur le disque solaire.

La diminution de l'intensité du rayonnement du centre vers la périphérie est généralement attribuée à une absorption des rayons par l'atmosphère solaire [1]); on suppose donc que si cette atmosphère n'existait pas, la photosphère se présenterait comme un disque d'éclat uniforme. Mais dans cette hypothèse il n'est pas possible de trouver pour l'épaisseur de cette atmosphère et pour son coefficient d'absorption des valeurs, fournissant une loi de la diminution d'éclat s'accordant avec les observations. M. Very [2]) e. a., en attribuant l'effet à la seule absorption, arrive à ce résultat absurde que les mesures marginales indiquent une transparence plus parfaite de l'atmosphère que les mesures voisines du centre. Voilà pourquoi il présume l'existence d'autres influences qui, combinées au phénomène d'absorption, concilieraient la théorie avec les faits. C'est ainsi qu'il introduit une diffraction par de fines particules, une structure colonnaire de l'atmosphère solaire, une irrégularité de la surface photosphérique.

M. Schuster [3]), d'autre part, est d'avis que la difficulté qu'il y a à expliquer la loi de variation de l'intensité à travers le disque est aisément surmontée quand on place la couche absorbante assez près de la photosphère et quand on tient compte du rayonnement que cette couche doit émettre elle-même, en vertu de sa haute température. De cette manière il trouve réellement pour l'absorption et l'émission de cette couche des valeurs qui s'accordent bien avec les mesures de MM. Very et Wilson [4]), ainsi qu'avec les propriétés de la courbe d'énergie du spectre d'un corps noir à différentes températures. Cela n'empêche pourtant pas qu'il y ait des raisons sérieuses pour douter de l'exactitude des prémisses et des conclusions.

En effet, les calculs de M. Schuster, aussi bien que ceux de

---

[1]) M. J. Scheiner va même jusqu'à dire: „Eine andere Deutung des Lichtabfalls ist nicht zulässig." (Strahlung und Temperatur der Sonne, p. 40).

[2]) F. W. Very, The absorptive power of the solar atmosphere. *Astroph. Journ.*, 16, 73—91, 1902.

[3]) A. Schuster, *Astroph. Journ.*, 16, 320—327, 1902; 21, 258—261, 1905.

[4]) W. E. Wilson and A. A. Rambaut, *Proc. Roy. Irish Acad.*, (3), 2, pp. 2—99 et 334, 1892.

MM. VERY, WILSON, LANGLEY, PICKERING et d'autres encore, relatifs au même sujet, sont basés sur l'hypothèse que la lumière se propage en ligne droite à travers les gaz solaires; or, quiconque a pris convenablement connaissance de l'ouvrage de M. A. SCHMIDT: „Strahlenbrechung auf der Sonne", devra convenir qu'au moins les rayons venant des zones extrêmes du disque doivent avoir subi une incurvation dans leur marche à travers l'atmosphère solaire. Dans ces circonstances les conclusions en question cessent d'être convaincantes.

Et d'ailleurs, à l'idée fondamentale qu'une portion considérable du rayonnement photosphérique serait absorbée par une atmosphère peu dense s'oppose une difficulté encore plus grande. A ma connaissance c'est M. A. SCHMIDT qui en a le premier fait mention. Qu'adviendrait-il de cette énergie absorbée, s'accumulant dans l'atmosphère solaire? D'après M. SCHUSTER p. ex. (l. c. p. 322) l'atmosphère solaire laisse passer un bon tiers du rayonnement émis par la photosphère; elle en arrête donc à peu près $^2/_3$, et une petite partie seulement de cette énergie absorbée quitte le soleil sous forme de rayonnement, émis par l'atmosphère elle-même. En somme, plus de la moitié des rayons provenant de la photosphère est arrêtée par la couche absorbante, et il nous est impossible d'admettre qu'elle retourne vers l'intérieur sans enfreindre la seconde loi de la thermodynamique. Aussi longtemps que l'on n'aura pas montré comment l'atmosphère solaire se débarrasse de cette immense quantité d'énergie qui lui est continuellement fournie sans être jamais émise, de pareilles considérations resteront fort peu satisfaisantes.

Regardé du point de vue de M. SCHMIDT [1]), notre problème semble devenir beaucoup moins compliqué, bien que son traitement mathématique ne soit pas encore chose facile. Une sphère lumineuse d'éclat uniforme, entourée d'une enveloppe concentrique parfaitement transparente et réfringente, doit se présenter sous l'aspect d'un disque dont l'éclat diminue du centre vers le bord. C'est ce que M. SCHMIDT a déjà établi approximativement dans le cas d'une enveloppe homogène, nettement limitée. On conçoit aisément qu'on arrivera au même résultat en supposant que l'atmosphère transparente décroît graduellement en densité et en pouvoir réfringent; mais il est évident qu'alors la loi sui-

[1]) A. SCHMIDT, *Physik. Zeitschr.*, 4, pp. 282, 341, 453 et 476; 5, pp. 67 et 528 (1903 et 1904).

vant laquelle l'éclat varie sur le disque dépendra de la loi de variation de la densité. Nous pouvons encore faire un pas de plus, et accepter avec M. Schmidt l'hypothèse que le noyau incandescent du soleil n'est pas une sphère à limite nettement accusée, mais une masse gazeuse dont la densité et le pouvoir rayonnant diminuent continûment le long du rayon. Il me semble que de cette façon nous disposons de prémisses dont il doit être possible de déduire une explication de l'aspect général du disque solaire, sans courir le risque de rencontrer des difficultés aussi sérieuses que celles auxquelles on s'est heurté jusqu'ici.

CONTRIBUTIONS À LA CONNAISSANCE DE LA SURFACE ψ DE VAN DER WAALS.

RECUEIL DES TRAVAUX RELATIFS À CE SUJET FAITS AU LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE LEYDEN [1])

PAR

M. H. KAMERLINGH ONNES et ses collaborateurs.

I.

L'EXAMEN GRAPHIQUE DU PLI TRANSVERSAL.

PAR

H. KAMERLINGH ONNES. [2])

1. D'après la théorie de VAN DER WAALS il est possible de déterminer, au moyen d'un nombre suffisant d'observations convenablement choisies, faites avec des mélanges de deux substances normales connues,

[1]) Les recherches expérimentales de M. KUENEN sur les mélanges binaires, faites au laboratoire de physique de Leyden, et les études théoriques qui s'y rapportent, ont déjà toutes été publiées dans ces *Archives* (26, 305, 1893; (2), 1, pp. 22, 270, 331 et 342, 1897/98). Les travaux suivants sur le même sujet, faits au même laboratoire, ont été publiés dans les comptes-rendus des séances de l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam, et aussi séparément comme *Communications from the physical laboratory at the University of Leiden*, la plupart sous le même titre que le présent recueil. Les numéros des chapitres de ce recueil correspondent aux numéros des communications sur le sujet en question; ces communications sont reproduites ici, à peu près sous leur forme originale, dans l'ordre chronologique, avec indication de l'endroit et de la date où elles furent publiées. Les travaux sur le même sujet, qui n'ont pas été publiés sous le même titre, spécialement les recherches expérimentales de MM. HARTMAN, VERSCHAFFELT et KEESOM, ont été compris maintenant dans le même recueil, afin de rendre ce dernier aussi complet que possible.

[2]) *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, 30 juin 1900, pp. 199—213; *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 59*a*.

les constantes (a_{12} et b_{12} de VAN DER WAALS) qui permettent d'établir l'équation d'état générale pour les mélanges de ces substances, et spécialement de prédire les phénomènes de condensation au moyen de surfaces ψ, déduites de cette équation d'état.

M. KUENEN, qui s'est occupé entre autres de déterminer les constantes de VAN DER WAALS pour des mélanges de chlorure de méthyle et d'anhydride carbonique, a déjà mentionné dans sa dissertation [1]) que des calculs avaient été faits pour construire les surfaces ψ au moyen des observations faites sur les mélanges de ces substances.

J'ai effectué ces calculs pour la température à laquelle M. KUENEN a fait ses observations les plus importantes, notamment celles relatives à la condensation rétrograde.

Pour chacune des valeurs suivantes de la proportion moléculaire de CO^2, $x=0$, $x={}^1/_4$, $x={}^1/_2$, $x={}^3/_4$ et $x=1$, M. KUENEN a donné les valeurs des constantes R_x, b_x, β_x et $K_x = Ta_x$ dans l'équation d'état

$$p=\frac{R_x T}{v-b_x}-\frac{K_x}{T(v+\beta_x)^2}$$

(p = pression en atmosphères, v = volume rapporté au volume normal, T = température absolue).

Au moyen de ces constantes j'ai calculé l'énergie libre pour des mélanges de composition x:

$$\psi_x = -\int pdv + RT\,\{x \log x + (1-x)\log(1-x)\},$$

(à laquelle [2]) on peut ajouter une fonction de la température, linéaire

[1]) Ces *Archives*, 26, 305, 1893.

[2]) Dans les tracés j'ai pris pour $\int pdv$ l'expression $\int_{1000}^{v} pdv + 9{,}4383$, où v est exprimé en prenant comme unité le volume normal théorique, c. à d. le volume qu'occuperait la substance, sous la pression d'une atmosphère et à 0°, si à partir de l'état de dilution extrême elle suivait exactement les lois des gaz parfaits; j'ai déjà proposé une telle unité de volume en 1881 (voir ces *Archives*, 30, 106, 1896). La formule théoriquement exacte, applicable aux mélanges, est

$$\int_{\infty}^{v} pdv - \int_{\infty}^{1000} \frac{RT}{v}\,dv.$$

en x [1])), pour des quantités moléculaires équivalentes, et j'ai représenté graphiquement les résultats de ce calcul (Pl. VI, fig. 2); les abscisses expriment les cent-millièmes du volume normal théorique, et les ordonnées représentent $-\psi_x$ en atmosphères $\times$ le volume normal théorique, de sorte que les courbes sont des projections sur le plan ψv de sections de la surface ψ par les plans $x=0$, $x={}^1/_4$, $x={}^1/_2$, $x={}^3/_4$, $x=1$. La coordonnée x est prise perpendiculaire au plan ψv, comme le fait M. VAN DER WAALS. Pour les mélanges $x={}^3/_8$ et $x={}^5/_8$, j'ai choisi des valeurs de a_x, b_x, β_x et R_x s'accordant aussi parfaitement que possible avec celles données par M. KUENEN, et pour ces mélanges-là aussi j'ai calculé des courbes ψ.

J'ai déduit ensuite de ces courbes les projections sur le plan $x\psi$ des sections de la surface ψ par des plans $v=$ Cte.; elles sont représentées pl. VI, fig. 1; j'ai tracé du reste d'autres lignes auxiliaires encore, dont les projections sur le plan xv sont données par les figg. 3 et 4, et dont je parlerai aux paragraphes suivants.

Je suis réellement parvenu à construire ainsi, à l'aide des constantes a_x et b_x déduites des observations, une représentation complète du premier pli, dans le cas des expériences de M. KUENEN.

Primitivement je m'attendais à obtenir davantage par un procédé graphique. En effet, on peut aisément suivre les phénomènes de condensation dans tous leurs détails, quand on connaît la courbe binodale et la direction des cordes de contact (voir le chap. II, § 5); toutefois la déduction, par voie analytique, de la courbe binodale et des cordes de contact elles-mêmes de l'équation d'état est un problème excessivement difficile, si pas insoluble.

J'avais donc espéré pouvoir résoudre graphiquement ce problème de la théorie de VAN DER WAALS, en prenant comme base la représentation graphique en question, et que cette représentation m'aurait permis de déterminer numériquement tous les phénomènes de condensation au moyen de la connaissance d'un petit nombre de constantes (les a_{12} et b_{12} de VAN DER WAALS, augmentés s'il le fallait de quelques constantes empiriques de correction), et cela de la façon que j'ai exposée au commencement de ce travail, pour un mélange quelconque et à n'importe quelle température. Mais j'ai reconnu que cette méthode présentait de grandes difficultés.

---

[1]) Voir VAN DER WAALS, Théor. mol., ces *Archives*, 24, p. 11.

2. Les difficultés qui nous empêchent d'obtenir une solution numérique exacte du problème proviennent de ce que l'équation d'état théorique, tant sous sa forme originale que sous la forme empiriquement modifiée suivant CLAUSIUS par M. KUENEN, ne rend pas avec une précision suffisante l'allure véritable des isothermes des substances pures et des mélanges.

C'est pourquoi j'ai essayé s'il n'y avait pas moyen d'extrapoler la partie instable des isothermes, en partant des isothermes déterminées expérimentalement par M. KUENEN à des températures relativement élevées, et en faisant usage de la relation bien simple $p = AT + B$, proposée par M. RAMSAY pour exprimer la variation de la pression avec la température. Mais ce procédé n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Il est donc absolument nécessaire de faire usage d'une équation d'état qui s'accorde d'une façon suffisante avec les observations, quelle que soit sa forme empirique, pour pouvoir prédire, au moyen d'observations sur des mélanges de deux substances, les phénomènes de condensation de mélanges de ces mêmes substances dans des circonstances déterminées.

Dans l'équation d'état employée par M. KUENEN les grandeurs a_{11} et a_{22} sont supposées être des fonctions de la température, ainsi que M. VAN DER WAALS l'a admis pour d'autres questions. L'égalité employée par M. KUENEN: $Ta_x = K_x$, où $K_x = K_{11}\, x^2 + 2\, K_{12}\, x\, (1 - x) + K_{22}\, (1 - x)^2$ permet de remplacer a_{12}, qui est probablement aussi une fonction de la température, par la grandeur K_{12} qui est beaucoup moins variable; mais, pas plus que a_{12}, cette grandeur K_{12} ne peut être déterminée avec une précision suffisante.

Quant à la correction empirique fournie par le β de CLAUSIUS, il n'est pas admissible qu'elle conduise au calcul de la pression de mélanges de composition déterminée, le volume et la température étant donnés, du moins de la pression dans des conditions comme celles des phases coexistantes, avec une précision aussi grande que celle des observations. Car, même dans le cas d'une substance simple, cette correction empirique n'est applicable que dans un domaine assez restreint. On peut attendre beaucoup plus, dans cette direction, de la méthode rationnelle de détermination des corrections empiriques des grandeurs a et b de VAN DER WAALS, suivie par M. REINGANUM dans sa dissertation [1]).

[1]) M. REINGANUM, Theorie u. Aufstell. einer Zustandsgleichung, Göttingue 1899.

Afin d'obtenir empiriquement, indépendamment de toute équation d'état, une représentation exacte d'isothermes observées, j'ai tâché de représenter ces dernières par des développements en série, reproduisant les valeurs expérimentales dans les limites des erreurs d'observation [1]. Mais, comme les calculs relatifs à ces développements n'étaient pas encore achevés à cette époque, le travail suivant a été fait sans en faire usage.

Supposons que l'on ait à sa disposition un développement en série, ou toute autre représentation empirique, pour l'une ou l'autre substance simple et normale, au moyen de laquelle on puisse calculer la même représentation pour une autre substance semblable [2] (c. à d. appartenant à la même classe), à l'aide de la loi des états correspondants de VAN DER WAALS et de deux rapports constants (p. ex. celui des pressions critiques et celui des températures critiques), il reste alors à savoir jusqu'à quel point les mélanges homogènes de deux substances normales semblables satisfont à la loi des états correspondants. Pour le moment il est encore douteux s'il en est ainsi au même degré que pour des substances simples du même groupe, puisqu'en général il n'y a pas de similitude mécanique entre un mélange et une substance simple [3]. Cependant la théorie de VAN DER WAALS suppose qu'il en est ainsi; pour cette raison nous pouvons l'appeler la théorie des *mélanges idéaux*. D'après cette théorie on peut déduire le réseau des isothermes d'un mélange quelconque de celui d'une substance simple, moyennant la connaissance de deux rapports, savoir celui des températures critiques T_{xk} et des pressions critiques p_{xk} des mélanges de composition x, supposant que ces mélanges restent homogènes; ou bien, exprimé d'autre façon, la courbe ψ peut être déduite de celle d'une substance simple par une amplification linéaire dans deux directions [4]. Comme une surface ψ se rapporte à une température déterminée T, les courbes ψ_x tracées sur cette surface (données par

---

[1]) *Comm. phys. lab. Leiden*, nos. 71 et 74; ces *Archives*, (2), 6, 874, 1901.

[2]) KAMERLINGH ONNES, *Verh. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 1881, p. 11 (Extrait dans ces *Archives*. 30, 101, 1896).

[3]) Ibidem, p. 24.

[4]) Ibidem, p. 23.

$$\psi_x = -\int p dv + RT\,\{x \log x + (1-x)\log(1-x)\}$$

$$\Psi_x = \frac{\psi_x}{C_4 p_{xk} v_{xk}} = \frac{\psi_x}{RT_{xk}} = -\int \frac{p dv}{C_4 p_{xk} v_{xk}} + \frac{T}{T_{xk}}\{x \log x + (1-x)\log(1-x)\}$$

$$= -\frac{1}{C_4}\int \mathfrak{p}\, d\mathfrak{v} + \mathfrak{t}_x\,\{x \log x + (1-x)\log(1-x)\},$$

où $\mathfrak{p}$ et $\mathfrak{v}$ sont la pression et le volume réduits, Ψ_x la valeur réduite de ψ_x et C_4 une constante qui est la même pour toutes les substances du même groupe [1])) peuvent être déduites des courbes ψ d'une substance simple semblable, mais elles se rapportent à la température réduite $\mathfrak{t}_x = \frac{T}{T_{xk}}$ [2]).

On n'a pas encore examiné jusqu'ici [3]) jusqu'à quel point les mélanges de substances normales s'écartent de ce cas idéal; pour résoudre ce problème il sera nécessaire de faire des observations tout aussi étendues que celles de M. AMAGAT pour des substances simples.

Si nous admettons que les mélanges satisfont à la loi des états correspondants, nous avons à examiner jusqu'à quel point il est possible d'exprimer les éléments critiques de ces mélanges au moyen des deux constantes a_{12} et b_{12}, par les équations:

$$T_{xk} = C_1 \frac{a_{11}x^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_{22}(1-x)^2}{b_{11}x^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_{22}(1-x)^2}$$

$$p_{xk} = C_2 \frac{a_{11}x^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_{22}(1-x)^2}{\{b_{11}x^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_{22}(1-x)^2\}^2}$$

$$v_{xk} = C_3\,\{b_{11}x^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_{22}(1-x)^2\},$$

où les constantes C_1, C_2 et C_3 sont les mêmes pour toutes les substances, ou bien s'il est nécessaire de faire usage de fonctions de x plus compliquées encore.

[1]) Ibidem, § 4. Voir plus in extenso au chap. VIII.

[2]) J'ai donné dans *Comm.* 23 et *Versl. Kon. Akad.*, 25 janv. 1896, les conditions pour la similitude thermodynamique. Ce n'est que quand ces conditions sont remplies que la fonction de la température, qui est linéaire en x, variera d'une manière correspondante pour toutes les températures.

[3]) A l'époque où ce travail fut écrit, c. à d. en juin 1900. On trouve un pareil examen dans les chapp. IV et V.

Les deux derniers problèmes seront traités dans le chapitre suivant, au moyen des expériences de M. Kuenen.

3. Revenons maintenant à la question qui nous occupe.

J'ai fait usage de deux méthodes, et j'ai parfois complété les résultats de l'une par ceux de l'autre.

En premier lieu j'ai déduit, par construction, des tracés mentionnés au § 1 d'autres représentations graphiques encore, qui conduisent à la solution de notre problème (voir p. ex. § 8); c'est ce que j'appellerai *la méthode graphique dans un plan.* En second lieu j'ai fait faire un modèle en plâtre de la surface de van der Waals [1]), pour y faire des constructions, p. ex. pour déterminer l'allure de la courbe connodale en faisant rouler le long du pli une plaque de verre couverte de suie. C'est ce que j'appellerai *la méthode graphique sur modèle.* Par la première méthode, l'équation d'état $p = f(v, x, T)$ une fois donnée, le degré de précision peut être augmenté indéfiniment sans que l'on rencontre quelque difficulté matérielle. Tout ce qu'il faut faire, c'est d'augmenter l'échelle des dessins pour ces parties-là de la surface que l'on désire examiner plus en détail (voir chap. II).

Mais dans la seconde méthode les difficultés matérielles augmentent, dès que nous voulons atteindre un plus haut degré de précision, soit que nous désirions fabriquer des modèles de plus grandes dimensions, soit que nous voulions ajouter aux modèles originaux, comme figures auxiliaires, d'autres modèles plus détaillés, à une échelle plus grande (voir chap. II). C'est ce que l'on comprend quand on voit combien les plis, qui déterminent les phénomènes de condensation, sont peu prononcés, surtout dans le voisinage du point de plissement; on n'a qu'à considérer la pl. V pour en être frappé.

J'ai commencé par appliquer aux expériences de M. Kuenen la méthode graphique dans un plan. Mais à mesure que le traitement numérique du problème devenait plus difficile, l'importance de l'examen qualitatif augmentait.

Dès que je me fus assuré le concours d'un modeleur, M. Zaalberg van Zelst, j'ai fait transformer la représentation graphique dans un plan en un modèle en plâtre de la surface ψ. Pour cette construction

---

[1]) Un modèle schématique de la surface ψ a déjà été construit par M. van der Waals lui-même et représenté dans sa Théorie Moléculaire, p. 28.

on s'est servi de formes construites d'après les courbes que j'avais calculées et tracées pour $\psi_x = f(v)$ et $\psi_v = f(x)$ (voir § 1).

Quand le modèle (long de 30 cm., large de 20 et haut de 40 cm.) fut prêt, je reconnus qu'il convenait bien pour donner une idée nette du pli, mais qu'il était trop petit pour diverses constructions. C'est pourquoi on fabriqua un deuxième modèle, basé sur les mêmes dessins, mais de dimensions doubles. Ce modèle plus grand, quoique creux, était très lourd (80 kg.), mais il se prêtait parfaitement à plusieurs constructions. En y faisant rouler une plaque de verre, on obtenait une courbe binodale assez régulière, avec ses cordes de contact, et il était possible de faire voir ainsi les situations relatives du point de contact critique et du point de plissement.

Pour y construire les courbes $\frac{d\psi}{dv} = -p =$ Cte., c. à d. les *courbes de pression*, et $\frac{d\psi}{dx} =$ Cte., les *courbes de substitution* (obtenues dans la représentation graphique plane en traçant des tangentes), je me suis servi d'un compas avec niveau et échelle graduée, que l'on pose sur le modèle par deux pointes distantes de 1 cm. Les courbes ainsi tracées peuvent être aisément projetées à l'aide d'un système de courbes $v =$ Cte. et $x =$ Cte. Les cordes de contact ont été figurées par des fils tendus.

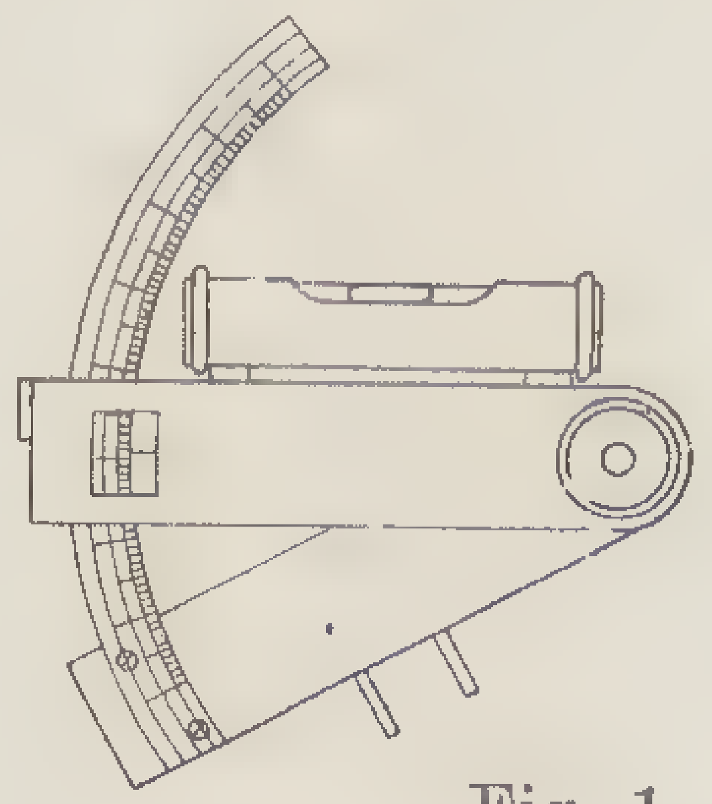


Fig. 1.

Le modèle ainsi obtenu était à peu près le même que celui représenté photographiquement pl. V. Entre autres la fig. 5 de la planche I de la dissertation de M. HARTMAN [1]) en a été déduite. J'en ai donné diverses photographies à mes collègues de la Naturforscherversammlung à Düsseldorf (1898), et j'ai présenté aussi à quelques personnes, que la chose intéressait particulièrement, des copies du petit modèle et de la portion du grand modèle voisine du point de plissement.

4. A cette époque la construction d'un modèle donnant une repré-

[1]) CH. M. A. HARTMAN, Metingen omtrent de dwarsplooi op het ψ-vlak van VAN DER WAALS bij mengsels van chloormethyl en koolzuur. Leiden 1899. Voir chap. III de ce recueil.

sentation exacte de la réalité était donc accompagnée de nombreuses difficultés, résultant des complications mentionnées au § 2; d'ailleurs, à mesure que le nombre des applications de la théorie de VAN DER WAALS augmentait, il me paraissait de plus en plus nécessaire de connaître en détail les propriétés du pli, spécialement dans le voisinage du point de plissement; et il me semblait qu'il serait plus utile de faire servir la déduction graphique de la courbe connodale, des cordes de contact et des phénomènes de condensation, à une illustration de cette théorie qu'à retrouver par le calcul les résultats numériques des observations. Car il est évident que la connaissance exacte de la façon dont se comportent les mélanges idéaux est un guide indispensable dans les recherches avec des mélanges réels. La différence ne sera pas très importante d'ailleurs, si nous permettons aux courbes ψ de notre représentation de s'écarter de la réalité, à mesure qu'elles s'approchent des petits volumes, à condition que ces écarts se produisent d'une façon correspondante. Voilà pourquoi je résolus de modifier le modèle pour le rendre conforme au but proposé.

Dans cette transformation on doit toutefois veiller à ce que les courbes ψ, admises pour les substances simples, satisfassent en tous cas rigoureusement à la loi des états correspondants.

Mais d'autre part le désir restait justifié de donner une illustration de la théorie de VAN DER WAALS, dans un cas qui s'accordait aussi bien que possible avec des observations réellement effectuées, dans notre cas celles de M. KUENEN. Pour cela il me semblait avantageux d'appliquer la correction empirique, que l'on obtient en introduisant la grandeur β_x de CLAUSIUS dans l'équation d'état; cette correction n'introduit analytiquement que de faibles changements dans la plupart des développements de M. VAN DER WAALS. Pour nous, β_x doit satisfaire à la condition que la grandeur $n = \frac{\beta_x}{b_x}$ ait pour tous les mélanges la même valeur que pour les deux substances mélangées.

Pour une surface ψ donnée, il n'importe guère que l'on pose $Ta_x = K_x$, mais cette supposition a été introduite dans l'équation d'état de VAN DER WAALS afin d'accorder cette dernière avec les isothermes observées à d'autres températures, et pour pouvoir mieux déduire les températures et pressions critiques T_{xk} et p_{xk} des mélanges homogènes.

(Les deux corrections empiriques en question ont été introduites par

Clausius, principalement pour obtenir un meilleur accord avec la densité et la tension de la vapeur saturée. Il est donc évidemment avantageux de les appliquer là où nous avons spécialement en vue les phénomènes de condensation).

Pour K_x et b_x j'ai conservé la forme (idéale) du second degré en x de van der Waals.

En somme, j'ai choisi comme équation d'etat

$$p = \frac{RT}{v - b_x} - \frac{K_x}{T(v+\beta)^2}$$
$$K_x = K_{11}\, x^2 + 2\, K_{12}\, x\,(1-x) + K_{22}\,(1-x)^2$$
$$b_x = b_{11}\, x^2 + 2\, b_{12}\, x\,(1-x) + b_{22}\,(1-x)^2$$
$$\beta = nb.$$

v étant exprimé au moyen du volume normal théorique.

La manière dont j'ai déterminé de nouvelles valeurs pour a_{11}, a_{22}, a_{12}, b_{11}, b_{12} et b_{22} et pour $n = \frac{\beta}{b}$ sera exposée au chapitre suivant. Ce second travail a été fait en collaboration avec M. le D^r^. Reinganum, que j'ai trouvé tout disposé, à ma grande satisfaction, à entreprendre avec moi l'étude graphique exacte de cette partie-là de la surface, voisine du point de plissement, qui est indiquée par le petit rectangle de la fig. 3, pl. VI. Le modèle original a été modifié conformément à ces nouveaux calculs, jusqu'à ce qu'il s'accordait avec les nouvelles données.

5. La planche V fait voir une reproduction photographique du modèle obtenu de cette façon, prise du côté correspondant au chlorure de méthyle. La courbe ψ du chlorure de méthyle pur est nettement accusée par l'ombre et a d'ailleurs été indiquée en pointillé. La profondeur du pli se reconnaît à l'ombre projetée par les cordes de contact. Nous avons constaté que la reproduction par la photographie stéréoscopique ne présentait pas d'avantages suffisants pour contrebalancer la plus grande complication du procédé.

Les figg. 1, 2 et 3 de la planche VI sont les projections, mentionnées plus haut, sur les plans ψx, ψv et xv des courbes tracées sur la surface ψ [1]. Dans la fig. 1 (projection sur le plan ψx) les projections des courbes

[1]) De peur que les dessins ne perdissent trop de leur netteté, je n'ai pas tracé de réseau rectangulaire de droites équidistantes, ce que tout lecteur peut faire lui-même quand il désire faire des lectures numériques sur ces dessins.

de potentiel de substitution, ce que j'appellerai simplement les *courbes de substitution* $\left(\frac{d\psi}{dx} = \text{const.}\right)$, ont été pointillées. Dans la fig. 3 (projection sur le plan xv) les *courbes de pression* $\left(-\frac{d\psi}{dv} = p = \text{const.}\right)$ sont tracées en trait plein et les courbes de substitution sont pointillées. Dans la fig. 4 les courbes de substitution sont pointillées et les courbes pour lesquelles $\psi + \frac{d\psi}{dx}(1-x) - \frac{d\psi}{dv}v = \mu_2 = \text{const.}$, les *courbes de potentiel* de la seconde composante, sont en trait plein. D'après la théorie de VAN DER WAALS (Théor. Moléc.) ces trois courbes suffisent pour la détermination des phases coexistantes.

J'ai déjà dit au § 3 comment s'obtiennent les courbes de substitution et de pression. La détermination graphique sur le modèle a été contrôlée par celle dans un plan.

6. J'ai encore à mentionner brièvement comment ont été déterminées les courbes de potentiel, tant par construction dans un plan que sur le modèle. Dans le premier cas je suis parti des figures 1 et 2, pl. VI, qui donnent les sections de la surface ψ par des plans contenant la ligne $v = 0$, $x = 1{,}000$ (l'axe ψ du côté du chlorure de méthyle). Si dans la fig. 2 nous faisons tourner [1]) le plan xv, avec les lignes $x = \text{const.} = A$, $x = B$ etc. (les projections des courbes ψ_x) qui y sont tracées, autour de l'axe v pour le rabattre sur le plan ψv, le plan de la figure, les sections a, b, etc. des plans que nous venons de mentionner, c. à d. passant par la droite $x = 1{,}000$, $v = 0$, par le plan xv viennent tomber dans le plan du dessin. Elles y paraissent comme des rayons partant du point $x = 1{,}000$, $v = 0$, dont les points d'intersection aA', aB' etc. avec les lignes rabattues $x = A$, $x = B$ etc. donnent les valeurs de v pour les points d'intersection aA, aB etc. du plan a avec les courbes ψ_A, ψ_B etc. La droite qui, dans la fig. 2 de la planche VI, passe par le point d'intersection aA et est perpendiculaire à l'axe des v, détermine par son intersection aA avec la courbe ψ_A la valeur de la hauteur perpendiculaire, au-dessus de l'axe v, du point aA'' dans la figure rabattue; quant à la valeur de v pour ce point dans

---

[1]) Le dessin portant ces constructions n'a pas été reproduit, c'est une figure compliquée et d'ailleurs peu compréhensible.

la figure rabattue, on la trouve en rabattant sur l'axe v le rayon vecteur tracé vers aA' à partir du point $x = 1{,}000$, $v = 0$. Les points aA'', aB'' etc. donnent ensemble la section oblique rabattue a'. A partir d'un point μ_2 sur l'axe ψ (droite $x = 1{,}000$, $v = 0$ pour la surface ψ; droite $v = 0$ pour le plan fig. 2) on mène maintenant des tangentes à ces sections obliques rabattues a', b' etc.; les points de contact $\mu_{a'}$, $\mu_{b'}$ etc. sont les points de tangence, rabattus autour de la droite $x = 1{,}000$, $v = 0$, sur le plan du tracé, d'un plan tangent à la surface ψ, mené par le point μ_2. La coordonnée $\psi_{\mu a'}$ de $\mu_{a'}$ dans ce tracé est aussi la coordonnée $\psi_{\mu a}$ du point de contact dans la section par le plan a, ramenée dans sa position primitive, tandis que l'abscisse $v_{\mu a}$, mesurée le long du rayon a, donne l'endroit où se projette le point de contact μ_a sur le plan xv. Pour cette raison les points μ_a, μ_b etc., reliés par une courbe continue, donnent la courbe de potentiel pour la valeur μ_2. Les différentes courbes, obtenues en répétant ces constructions pour différentes valeurs de μ, fournissent le système de courbes de potentiel dans le plan xv, fig. 4, pl. VI, où l'axe v de la fig. 2 est de nouveau considéré comme axe v et l'axe ψ de la fig. 2 comme axe des x.

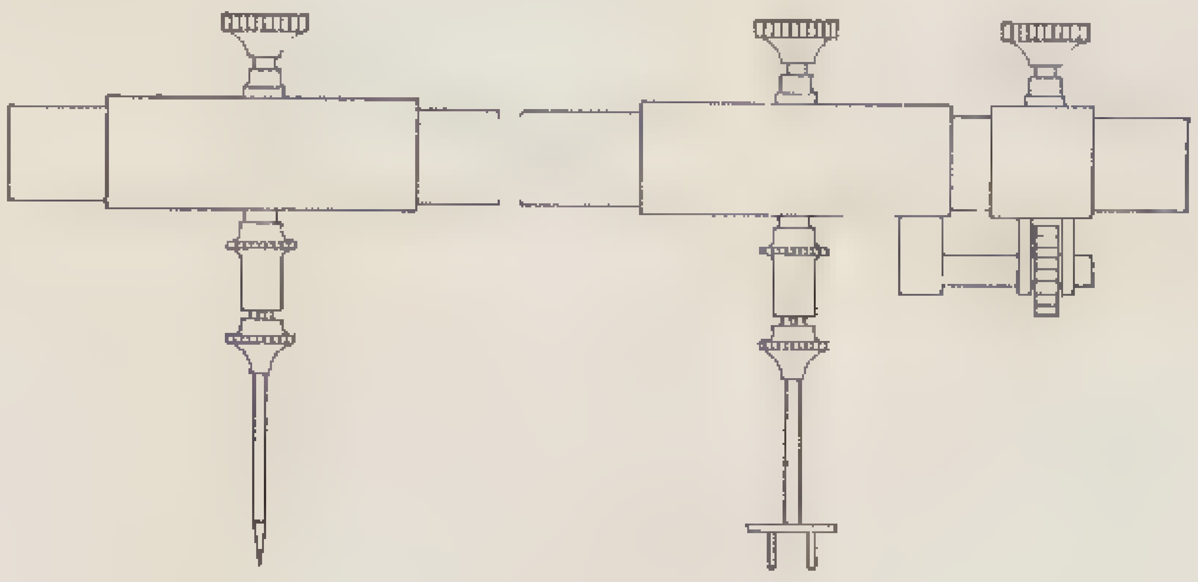


Fig. 2.

La construction à l'aide du modèle s'en déduit directement. Nous avons fait usage de deux compas à glissière, portant des pointes suffisamment longues pour permettre de poursuivre la construction jusqu'à l'intérieur du pli. Une de ces pointes a la forme ordinaire; elle est placée au sommet d'une tige mobile suivant la ligne $x = 1{,}000$, $v = 0$, et aboutissant à la hauteur μ. L'autre pointe mobile a la forme d'une fourchette (voir fig. 2), dont les deux dents, distantes d'un cm. l'une de l'autre, ont leurs extrémités en ligne droite avec la pointe fixe. Quand nous faisons glisser la fourchette le long de sa tige et que nous cherchons l'endroit où les deux dents reposent sur le modèle, nous trouvons un endroit où une droite, passant par le point μ, est tangente à la surface. Pour obtenir la projection de la courbe d'énergie trouvée sur le modèle, nous faisons de nouveau usage du système de courbes $v =$ Cte. et $x =$ Cte. sur la surface ψ.

7. Les figures que j'ai tracées me semblent bien appropriées pour donner une représentation bien claire des propriétés thermodynamiques des mélanges, d'après la théorie de VAN DER WAALS.

Il y a plusieurs particularités à remarquer dans l'allure des diverses courbes. Je n'attirerai l'attention que sur quelques unes d'entr'elles. Les formes limites des courbes de pression, pour des volumes très grands, sont des lignes droites traversant la surface parallèlement à l'axe des x; pour de petits volumes les courbes tendent de nouveau à devenir rectilignes, mais dans ce cas leur direction générale fait un certain angle avec l'axe des x. Cela résulte directement de la théorie. Le point d'inflexion de la courbe de pression qui passe par le point de plissement est située au-delà de ce point, quand on compte à partir du côté liquide (une particularité sur laquelle M. VAN DER WAALS a attiré mon attention) [1].

Par les deux extrémités d'une corde de contact passe une même courbe de pression, une même courbe de substitution et une même courbe de potentiel (une circonstance dont nous pouvons nous convaincre aisément en superposant une des figures sur une autre). Par ces points passe aussi une courbe de potentiel pour la première composante. Telles sont les conditions fondamentales établies par M. VAN DER WAALS.

Il y a une courbe de pression qui touche la corde de contact correspondante; le point de tangence est le point de contact critique, ainsi que l'a fait observer M. HARTMAN (voir chap. II C).

Les points d'intersection des isothermes expérimentale et théorique sont situés à peu près en une ligne droite, passant par le point de contact critique. De même les points d'inflexion des courbes de pression dans la région instable sont également placés sur une courbe, qui s'écarte fort peu d'une ligne droite, et est située du côté des petits volumes. Par rapport à l'intersection avec l'isotherme expérimentale, le point critique du mélange homogène est également situé du côté des petits volumes (voir chap II C).

Aux grands volumes les courbes de substitution sont parallèles à l'axe des v. Pour des volumes moins grands elles commencent à s'infléchir vers le pli; l'inclinaison devient de plus en plus considérable à mesure que la courbe pénètre davantage dans le pli; elle passe par un

[1]) Du moins quand la condensation rétrograde est de première espèce.

maximum et décroît de nouveau du côté des petites valeurs de *v*. Le point le plus bas de la courbe est en dehors du pli.

La courbe de substitution passant par le point de plissement enveloppe la courbe connodale, conformément aux propriétés trouvées par M. Korteweg, et présente un point d'inflexion qui pénètre dans le pli en venant du côté des petits volumes. Les courbes de substitution coupent les courbes de pression à l'intérieur de la courbe connodale. Dans le pli leur direction générale s'accorde le mieux avec celle des cordes de contact.

Pour les grands volumes les lignes de potentiel s'étendent, d'une manière générale, obliquement sur la surface ψ, en allant du côté des petites volumes et des faibles compositions vers les grands volumes et les grandes proportions. En se rapprochant du pli elles présentent une inflexion plus rapide que celle des lignes de substitution, et à mesure qu'elles pénètrent plus avant dans le pli elles s'infléchissent de plus en plus rapidement, de manière à ressembler aux courbes de pression projetées au-delà des limites de la surface. Le point le plus bas de la courbure est situé dans le pli. La plus grande convexité que tournent vers le point de plissement les courbes de substitution et les courbes de potentiel, pénétrant dans le pli en venant du côté des grands volumes, est située, avec la plus grande concavité que les courbes de pression présentent de ce côté, plus ou moins sur l'axe de la parabole par laquelle la projection de la courbe connodale peut être approximativement représentée (à d'autres points de vue on la représenterait mieux par une hyperbole).

8. *Détermination des phases coexistantes par une construction dans le plan.* J'ai déjà attiré l'attention sur les difficultés qui accompagnent la solution graphique précise à l'aide du modèle en plâtre. Ces difficultés sont très grandes quand il s'agit de trouver la courbe connodale par le roulement sur le modèle d'une plaque de verre enfumée, un procédé qui est d'ailleurs l'expression la plus directe de la solution que M. van der Waals a fournie du problème. Des inégalités à peine sensibles de la surface ont une grande influence sur la forme de la courbe. Il est désirable pour cette raison que l'on soit à même de déterminer la courbe connodale ainsi que les cordes de contact par une construction qui n'exige que des tracés dans un plan [1]). Les représentations graphiques

[1]) M. Riecke (Ueber die Zustandsgleichung van Clausius, *Wied. Ann.*, 54, 739) cherche par voie graphique les phases coexistantes d'une substance sim-

décrites dans les paragraphes précédents nous en donnent le moyen. En effet, si nous revenons aux conditions données par M. VAN DER WAALS pour la coexistence de deux phases, savoir

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)' = \left(\frac{d\psi}{dx}\right)'', \quad \left(\frac{d\psi}{dv}\right)' = \left(\frac{d\psi}{dv}\right)'', \quad \mu_2' = \mu_2'',$$

où le signe $'$ se rapporte à l'une des phases et le signe $''$ à l'autre, nous reconnaissons que les phases coexistantes sont telles que μ_2, considéré comme fonction de $\frac{d\psi}{dx}$ et $\frac{d\psi}{dv}$, prend deux fois la même valeur pour un seul système de valeurs de ces variables.

Si nous examinons maintenant quelle est l'allure d'une courbe μ_2 = const. à travers le réseau curviligne des lignes de pression et de substitution en projection xv, et que nous transformons ce système de courbes en un autre qui est rectiligne et rectangulaire, et sur lequel est mesurée, le long de l'axe des ordonnées, une fonction convenable de $\frac{d\psi}{dx}$, et le long de l'axe des abscisses une fonction convenable de $\frac{d\psi}{dv}$, nous trouvons que la courbe μ ainsi transformée prend la forme d'une boucle, dont le point double correspond aux valeurs de $\frac{d\psi}{dv}$ et $\frac{d\psi}{dx}$ qui se rapportent à la composition et au volume des phases coexistantes.

Pour la représentation de μ_2, j'ai pris comme ordonnée (fig. 3) une fonction $s = f\left(\frac{d\psi}{dx}\right)$ telle, que les lignes de substitution relatives à des valeurs régulièrement croissantes de cet s étaient équidistantes dans le plan xv, pour de grands volumes. Pour déterminer s de cette façon, je n'ai pas considéré un volume infiniment grand, pour lequel on aurait

$$s = \frac{e^{\frac{1}{RT}\frac{d\psi}{dx}}}{1 + e^{\frac{1}{RT}\frac{d\psi}{dx}}},$$

ple (voir aussi KAMERLINGH ONNES, *Verh. Kon. Akad. v. Wet.*, XXII, p. 13, 1881) et fait remarquer à la page 744 que le potentiel thermodynamique permet d'opérer d'une manière analogue pour des mélanges.

mais simplement le volume à la limite de la figure 3, pl. VI, savoir 0,034, où la valeur de s est donc fournie par une lecture directe. Elle ne diffère pas considérablement d'ailleurs de celle qui correspond à un volume infiniment grand. Comme fonction de $\frac{d\psi}{dv}$ on pourrait prendre $w = -\left(\frac{d\psi}{dv}\right)^{-1} = \frac{1}{p}$; aux grands volumes les courbes de pression relatives à des valeurs régulièrement croissantes de ce w seraient alors équi-

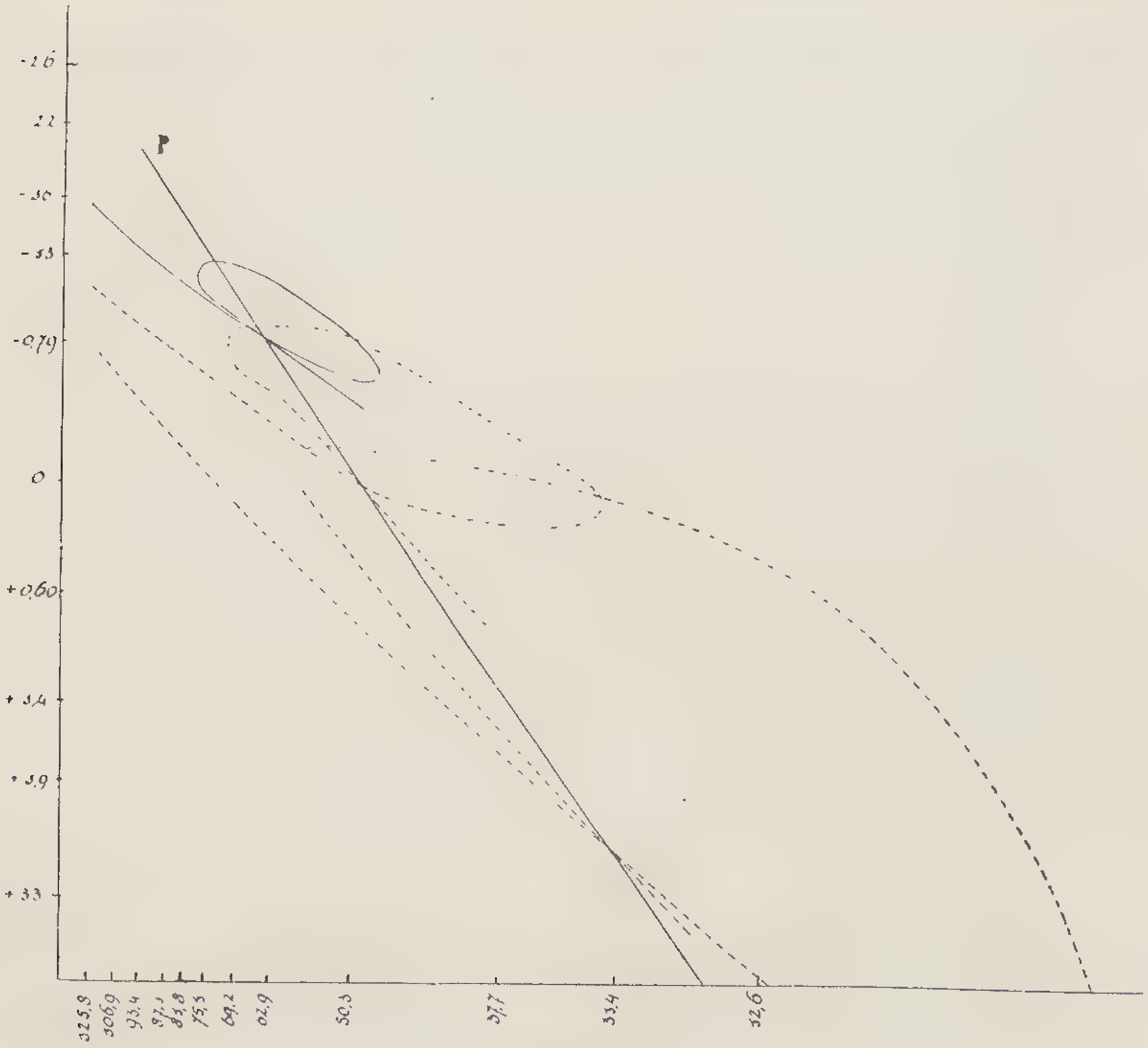


Fig. 3.

distantes. Mais, afin de pouvoir lire directement la valeur sur le dessin fig. 3, pl. VI, j'ai choisi la fonction de p qui, pour $x = 0$, devient égale à v. La forme des courbes en boucle obtenues de cette façon, et que l'on voit sur la figure 3 ci-contre, présente quelques irrégularités provenant d'inexactitudes dans la construction. Mais, malgré son imperfection, elle m'a paru assez importante pour la reproduire. Une partie de la boucle qui correspond à une faible proportion de la substance la plus

volatile est coupée par la courbe $s = 0$. La ligne qui réunit les points doubles, et détermine ainsi la pression de coexistence en fonction du potentiel de substitution $\frac{d\psi}{dx}$, est une ligne droite dans cette figure. Comme les courbes de substitution et de pression appartenant à des valeurs régulièrement croissantes de w et s forment, en projection xv et pour de grands volumes, un système presque rectangulaire, la courbe connodale dans le plan xv est aussi une ligne sensiblement droite pour de

Fig. 4.

grandes valeurs du volume. A propos de ce résultat, je remarquerai que M. van der Waals, ainsi qu'il me l'a communiqué verbalement, a déduit de sa théorie qu'à 9°,5, la température à laquelle M. Hartman a fait ses expériences (chap. II A), la courbe connodale du pli que nous considérons ici doit être sensiblement une ligne droite du côté des grands volumes. C'est ce que les expériences de M. Hartman ont d'ailleurs confirmé.

On le reconnaît à la fig. 4 ci-dessus, tracée par M. Hartman, où la courbe connodale avec ses cordes de contact est représentée à 9°,5. Pour comparer, il y a ajouté à la même échelle le pli sur le modèle décrit ici (à peu près celui observé par M. Kuenen).

II.

La portion du pli transversal voisine du point de plissement dans les expériences de M. Kuenen sur la condensation rétrograde.

PAR

H. KAMERLINGH ONNES et M. REINGANUM. [1]

1. La portion la plus importante du pli transversal de la surface ψ de VAN DER WAALS est incontestablement celle qui est située dans le voisinage du point de plissement. Mais l'étude de cette partie-là exige un degré de précision plus élevé que celui qui suffisait pour le façonnement du modèle du pli tout entier, et pour les constructions y relatives, décrites au chapitre I.

Dans les pages suivantes nous nous occuperons de cette partie-là de la surface qui est limitée par le rectangle que l'on voit sur les figures 3 et 4 de la pl. VI. La représentation en est basée sur des calculs plus précis de p (jusqu'à 5 décimales), pour des valeurs de x et v dans un domaine moins étendu, au moyen de la même équation d'état qui nous a servi à la construction du modèle général.

Les principes qui ont déterminé le choix de cette équation pour la présente illustration de la théorie de VAN DER WAALS ont été exposés au § 4 du chap. I; dans ce second chapitre nous allons décrire la façon dont les constantes qui entrent dans cette équation ont été obtenues, et nous allons examiner jusqu'à quel point un choix judicieux de ces constantes peut mettre l'équation d'état ainsi admise d'accord avec les observations de M. KUENEN. Ainsi qu'on l'a vu au § 2 du chap. I, deux questions sont particulièrement importantes: 1°. jusqu'à quel point les mélanges examinés par M. KUENEN satisfont-ils à la loi des états correspondants, et 2°. jusqu'à quel point les éléments critiques homogènes peuvent-ils être représentés par les formules quadratiques de VAN DER WAALS.

2. Pour en juger, il n'est pas possible d'appliquer directement aux observations de M. KUENEN la méthode ordinaire de calcul des valeurs réduites de la pression, du volume et de la température, au moyen des

[1]) *Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, 30 juin 1900, pp. 213–223; *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 59*b*.

éléments critiques. En effet, en vertu de la théorie de VAN DER WAALS, le point critique du mélange homogène (point K de la fig. 3, pl. VI) est situé dans la portion instable et ne saurait donc être fourni par l'observation.

La méthode de RAVEAU, qui consiste à tracer des réseaux d'isothermes en prenant les logarithmes des pressions comme ordonnées et ceux des volumes comme abscisses, et à tâcher ensuite de superposer ces diagrammes en faisant subir à l'un d'eux un déplacement parallèle par rapport à l'autre, n'est pas non plus suffisante. Cela provient surtout de ce que les isothermes ne sont connues que sur une faible étendue: les parties connues des isothermes ne présentent pas de courbure bien prononcée et sont presque parallèles. On a donc trop de liberté dans cette manière d'opérer, ce qui fait qu'il n'est pas possible de déterminer, avec une précision suffisante, la position exacte dans laquelle un des systèmes d'isothermes coïncide avec l'autre.

Il s'ensuit que le rapport des températures absolues de deux isothermes qui se recouvrent mutuellement de cette manière ne donne que d'une façon très grossière le rapport des températures critiques; et la même remarque s'applique à la pression et au volume.

Il est évident qu'au lieu de la pression elle-même on peut faire usage du produit pv, qui est du reste d'une grande importance dans l'examen des isothermes, et l'on pourrait considérer $\log pv$ comme fonction de $\log v$; en déplaçant la courbe $\log pv = f(\log v)$ on trouverait d'un côté les rapports $\frac{p_{k_1} v_{k_1}}{p_{k_2} v_{k_2}}$ $\left(\text{ou, ce qui revient au même, } \frac{T_{k_1}}{T_{k_2}}\right)$ et d'un autre côté $\log \frac{v_{k_1}}{v_{k_2}}$. Mais dans cette manière d'opérer aussi il est nécessaire de déplacer le système dans les directions des deux axes coordonnés, et l'incertitude reste tout aussi grande.

Mais on peut échapper au déplacement dans la direction d'un des axes en portant en ordonnées non $\log pv$ mais $\frac{pv}{RT}$, car cette expression a, pour une molécule gramme, la même valeur en des points correspondants. Aux grands volumes cette expression est sensiblement égale à l'unité, au point critique elle prend la valeur 0,29.

En appliquant cette méthode, nous avons constaté qu'il n'était pas possible de recouvrir complètement le système de courbes $\frac{pv}{RT}$ d'une des

substances par le système analogue de l'autre. Il se présentait des écarts irréguliers, que l'on peut probablement attribuer, pour une grande partie, à des erreurs d'observation. Il en résultait de nouveau une certaine latitude dans la superposition et nous avons cherché entre quelles limites la coïncidence pouvait être considérée comme satisfaisante.

Le rapport des volumes critiques est immédiatement fourni par les valeurs de $\log v$ qui coïncident; nous avons enfermé ce rapport entre certaines limites, comme nous venons de le dire.

Le rapport des températures critiques est égal à celui des deux températures auxquelles appartiennent deux courbes $\frac{pv}{RT}$ superposées; pour ce rapport aussi nous avons établi des limites, et il en est de même des pressions critiques, que nous avons calculées au moyen de la formule $Cp_k v_k = T_k$, où nous avons pris pour C la valeur trouvée par M. AMAGAT pour l'anhydride carbonique.

Le tableau suivant donne le résultat de ces opérations, dans lesquelles nous sommes partis des éléments critiques suivants de l'anhydride carbonique:

$$p_{k_2} = 72{,}9, \qquad v_{k_2} = 0{,}00426, \qquad T_{k_2} = 304{,}35.$$

Proportion de CH^3Cl	V_{xk}	V_{xk} moyen	T_{xk}	T_{xk} moyen	p_{xk}
$x = 1{,}0$	0,00668 à 0,00728	0,00698	413 à 419	416	63,2 à 57,8
$x = 0{,}75$	663 à 588	610	382 à 391	386,5	moyenne 64,7
$x = 0{,}50$	654 à 675	665	337,5 à 340	339	moyenne 52,2
$x = 0{,}25$	501 à 562	531	indéterminé	indéterminé	

Pour la température critique du chlorure de méthyle pur, nous avons trouvé la même valeur que celle qui a été trouvée expérimentalement par M. KUENEN (416,0). Quant à la moyenne valeur de la pression critique (60,5) elle diffère considérablement (de 7,5 %) de la valeur fournie par l'expérience (64,98). La limite supérieure s'accorde le mieux (3 %).

Voyons maintenant comment *les températures critiques* T_{xk} *des mélanges homogènes*, que nous venons de déterminer, sont situées par rapport aux *températures* T_{xr} *des points de contact critique*, déterminées par M. KUENEN.

Le tableau suivant en donne l'aperçu:

Mélange	T_{xr}	T_{xk}
$x = {}^3/_4$	396	386,5
$x = {}^1/_2$	370,1	339
$x = {}^1/_4$	338,4	indéterminé.

Ainsi que le veut la théorie, les valeurs de T_{xk} sont plus basses que T_{xr}, et l'on serait tenté d'introduire pour $x = {}^1/_4$, symétriquement par rapport à $x = {}^3/_4$, $T_{xk} = 328$. Cependant la différence de 31°, que nous trouvons ainsi pour $x = {}^1/_2$, fait que nous n'avons pas bien grande confiance dans ces déterminations. Du reste, si nous songeons aux écarts irréguliers qui existaient entre les deux systèmes superposés et qui n'ont pas permis de décider si oui ou non les mélanges s'écartaient, plus que les substances simples, de la loi des états correspondants, et au désaccord rencontré dans la détermination de la pression critique du chlorure de méthyle, nous devons avouer que les valeurs critiques sont encore loin d'être certaines.

Voilà pourquoi nous avons désiré déduire d'une autre façon encore, de l'ensemble des observations pour chaque mélange, quelque chose au sujet des températures et pressions critiques des mélanges homogènes. Un moyen d'y arriver nous est fourni par les équations que M. KUENEN a données, et qui expriment aussi bien que possible l'ensemble des observations pour chaque mélange; au commencement, nous avons cru qu'il n'était pas recommandable d'en faire usage, afin d'être influencés le moins possible dans notre jugement sur les problèmes en question, tiré de ces observations. Mais nous ne pouvons pas davantage nous attendre à ce que ces équations conduisent à une détermination satisfaisante des éléments critiques, en premier lieu parce que M. KUENEN n'a pas pris,

pour tous ses mélanges, pour a la même fonction de la température, et en second lieu parce que des états fort éloignés de l'état critique, qui ont eu une influence sur l'établissement des équations, peuvent provoquer des erreurs dans l'extrapolation au moyen des équations d'état défectueuses.

Nous pourrons néanmoins considérer comme une confirmation de nos conclusions tirées de la superposition des réseaux le fait, que ces mêmes conclusions peuvent être déduites de ces équations.

Pour ce qui regarde tout d'abord la loi des états correspondants, on serait peut être tenté de conclure du mauvais accord des valeurs du rapport $n_x = \frac{\beta_x}{b_x}$, calculées par M. KUENEN:

$x = 1$	$n_1 = 1{,}40$
$x = {}^3/_4$	$n_{3/4} = 1{,}26$
$x = {}^1/_2$	$n_{1/2} = 1{,}66$
$x = {}^1/_4$	$n_{1/4} = 1{,}38$
$x = 0$	$n_0 = 1{,}09$

que les mélanges examinés ne satisfont pas à la loi des états correspondants [1]). Toutefois, cette conclusion perd de son importance quand nous considérons que M. KUENEN a pris les b_x d'une façon assez arbitraire. Cette circonstance, jointe au choix pour a de différentes fonctions de la température, doit nécessairement avoir une influence sur les valeurs trouvées pour β, et, bien que nous puissions admettre que la variation des valeurs de n indique une particularité dans les quantités b et β qui y sont étroitement liées, il n'y a là qu'une preuve bien faible que les mélanges satisferaient à la loi des états correspondants à un degré moindre que les substances simples.

Voyons maintenant ce qui résulte des équations de M. KUENEN pour les volumes et les températures critiques:

[1]) M. KAMERLINGH ONNES a montré (ces *Archives*, 30, 112, 1896) que la valeur de n doit être la même pour toutes les substances.

x	v_{xk}	T_{xk}	T_{xr}
1	0,00725		
$^3/_4$	606	402(397,5)	396
$^1/_2$	620	350	370,1
$^1/_4$	489	338(332,5)	331,4
0	435	304	

Il est remarquable que les volumes critiques (ainsi qu'il résulte des valeurs de n, combinées à variation linéaire de b, et de la relation $v_k = 3b + 2\beta$) suivent la même allure que celle que nous avons trouvée par la méthode des superpositions. Il résulterait donc de la combinaison des observations de M. KUENEN que, pour des mélanges de chlorure de méthyle et d'anhydride carbonique, les volumes critiques ne sauraient être exprimés par une fonction du second degré par rapport à la composition, ainsi qu'il a été admis par M. VAN DER WAALS dans sa théorie des mélanges idéaux; la fonction devrait être du troisième degré au moins[1].

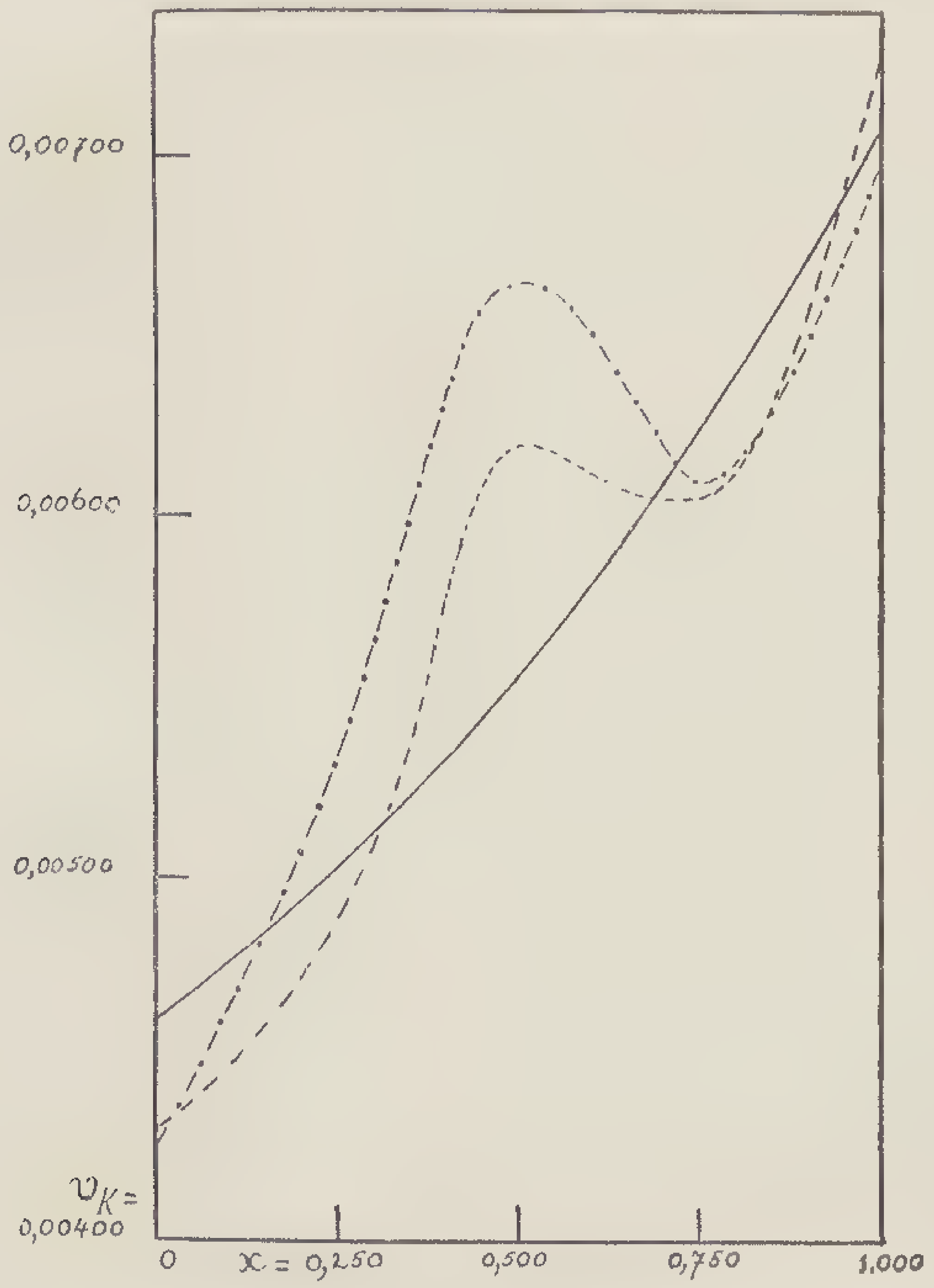


Fig. 5.

Dans la fig. 5 la courbe en trait interrompu représente l'allure de la valeur de v_{xk}, telle qu'elle est donnée par la méthode

[1]) Les observations de MM. VERSCHAFFELT (chap. IV), KEESOM (chap. V), et BRINKMAN (Dissertation, Amsterdam 1904) ont confirmé cette conclusion.

des superpositions, la courbe en pointillé celle qui résulte des équations de M. KUENEN. Quant à la ligne en trait plein, elle se rapporte au mélange idéal qui sera traité au paragraphe suivant.

Au sujet des températures critiques, il n'y a pas à déduire grand' chose des équations de M. KUENEN. Pour les valeurs entre parenthèses, dans le tableau précédent, a a été calculé au moyen de $\frac{K}{T}$, où nous avons pris pour K les valeurs données entre crochets par M. KUENEN. Les températures hors des parenthèses dans le même tableau ont été calculées au moyen de valeurs de a, obtenues par interpolation entre les valeurs de a que M. KUENEN a données séparément pour diverses températures.

Ce n'est que pour le second mélange que nous trouvons une valeur acceptable pour $T_{xr} - T_{xk}$, notamment 20°; mais il est évident que cette différence ne saurait devenir négative comme on le déduirait de cette façon pour $x = {}^3/_4$, ou nulle comme pour $x = {}^1/_2$. De sorte que les valeurs déduites des équations de M. KUENEN ne sauraient plaider ni pour ni contre celles que nous avons trouvées par la méthode des superpositions.

Pour le moment il n'y a donc pas d'autres arguments que ceux déduits des écarts du volume critique, dont il vient d'être question, pour justifier un doute au sujet de la possibilité d'exprimer par les formules, que M. VAN DER WAALS a données pour les éléments critiques des mélanges homogènes, combinées à l'égalité $Ta_x = K_x$ introduite par M. KUENEN, les éléments critiques des mélanges homogènes, dans le cas des expériences de M. KUENEN.

3. Afin d'obtenir pour les constantes K_{11}, K_{12}, K_{22}, b_{11}, b_{12}, b_{22} des équations

$$p = \frac{RT}{v - b_x} - \frac{K_x}{T(v + nb_x)^2}$$

$$K_x = K_{11}\, x^2 + 2\, K_{12}\, x\,(1 - x) + K_{22}\,(1 - x)^2$$

$$b_x = b_{11}\, x^2 + 2\, b_{12}\, x\,(1 - x) + b_{22}\,(1 - x)^2$$

(p = pression en atmosphères, v = volume exprimé au moyen du volume normal théorique, R = constante des gaz, T = température

absolue, x = composition moléculaire; pour n nous avons pris la valeur 1,4610) des valeurs qui s'accordent aussi parfaitement que possible avec les expériences de M. KUENEN, nous avons tracé une courbe du second degré qui s'accordait assez bien avec les volumes critiques obtenus par superposition; nous en avons déduit b_{11}, b_{12} et b_{22}. Nous avons tourné la convexité de cette courbe du côté de l'axe des x, parce qu'il était possible, dans ce cas, de trouver pour K_{12} une valeur qui rendait K_x du second degré. Cela est justifié par le fait, que nos équations finales rendent les isothermes de M. KUENEN avec une erreur maxima de 2 %.

Nous avons pris ensuite comme base pour le calcul des a's l'observation du point de contact critique pour le mélange $x = \frac{1}{2}$.

Comme la différence $T_{xr} - T_{xk}$ ne pouvait être déduite avec quelque certitude des observations, nous avons dû nous contenter d'une estimation.

D'après les résultats d'une détermination graphique de la courbe connodale sur un modèle en plâtre construit antérieurement (voyez la figure que M. HARTMAN en a déduite, chap. I, § 3), la température critique du mélange homogène est située plus bas que la température de plissement, et, bien que sa situation reste fort incertaine, nous avons cru devoir la chercher à une distance double.

Il suffisait pour notre but de retrancher 7° de la température du point de contact critique pour la composition $\frac{1}{2}$. Au moyen de $T_{\frac{1}{2}r} - 7° = T_{\frac{1}{2}k}$, T_{0k} et T_{1k} il était possible de calculer K_{11}, K_{12} et K_{22}.

Quand le modèle en plâtre pour la portion de la surface voisine du point de plissement fut prêt, nous constations que pour le mélange idéal considéré $T_{\frac{1}{2}r} - T_{\frac{1}{2}k}$ s'élevait à 19°, ce qui s'écarte de la valeur primitivement admise dans le même sens que ce que nous avions déduit des observations pour le mélange $\frac{1}{2}$ (notamment 30° d'après la méthode des superpositions et 20° d'après les équations de M. KUENEN).

Le tableau suivant fait connaître les valeurs que nous avons trouvées pour les constantes et les éléments critiques que l'on en déduit.

$$K_{11} = 6{,}276 \qquad b_{11} = 0{,}001193$$
$$K_{12} = 3{,}314 \qquad b_{12} = 0{,}000893$$
$$K_{22} = 2{,}176 \qquad b_{22} = 0{,}000780$$

	T_{xk}	p_{xk}	v_{xk}
$x = 1$	416	64,8	0,007065
$x = {}^3/_4$	391	68,9	6249
$x = {}^1/_2$	363	71,8	5568
$x = {}^1/_4$	336	73,0	5022
$x = 0$	303	72,2	4620

Pour la valeur de $\frac{1}{C_4} = \frac{p_{xk} v_{xk}}{R T_{xk}}$ nous trouvons donc $\frac{1}{3,33}$. La variation de p_{xk} s'accorde avec celle de p_{xr} (voir le diagramme pT usuel).

4. Dans la construction du modèle détaillé il était important de profiter de l'avantage de pouvoir choisir une plus grande échelle pour les v et les x sans changer notablement les dimensions du modèle tout entier, mais il était recommandable d'accentuer autant que possible la courbure de la surface ψ, près du point de plissement, et de rendre ainsi aussi exacte que possible la détermination de la courbe connodale et des cordes de contact. Or, comme la portion de la surface voisine du point de plissement ne s'écarte que fort peu du plan tangent, une augmentation de ψ, dans laquelle les différences $\psi'' = \psi - \psi_c$, ψ_c étant la valeur de ψ pour le point du plan tangent qui correspond aux mêmes valeurs de x et v, sont accrues dans le même rapport, donnerait à la surface toute entière une inclinaison beaucoup plus forte par rapport au plan xv; ceci aurait pour conséquence que l'on ne pourrait donner au modèle que des dimensions restreintes dans les directions des x et des v, tout en conservant la même dimension dans la direction des ψ, pour rendre la courbure plus prononcée. Nous avons évité cette difficulté en construisant un modèle où les valeurs de $\psi'' = \psi - \psi_c$, convenablement agrandies, étaient mesurées perpendiculairement au plan xv, avec x et v comme variables indépendantes rectangulaires. Nous éliminions de cette façon la position généralement oblique de la surface par rapport au plan vx, et les valeurs de $\psi - \psi_c$ pouvaient être augmentées autant que le permettait la plus grande dimension que nous pensions donner à la coordonnée ψ du modèle, pour rendre les cour-

bures aussi prononcées que nous le désirions. Dans ce modèle le plan de contact, si on le prolongeait jusqu'à $v = \infty$, deviendrait pour $x = {}^1/_2$ et $v = \infty$ un plan dont les tangentes des angles par rapport au plan xv seraient a et b, tandis que dans la surface ψ ordinaire il serait parallèle au plan vx.

Dans $\psi'' = \psi - \psi_c$, ψ_c est une fonction linéaire de x et v. M. VAN DER WAALS a déjà démontré que l'addition d'une fonction linéaire de x n'a aucune influence sur les propriétés qu'il s'agit de considérer dans l'étude thermodynamique de la surface ψ. Il en est d'ailleurs de même d'une fonction linéaire de v.

Posant $\psi' = \psi + av + bx$, nous avons

$$\frac{d\psi'}{dx} = \frac{d\psi}{dx} + b$$

$$\frac{d\psi'}{dv} = \frac{d\psi}{dv} + a$$

$$\mu_1' = \psi' - v\frac{d\psi'}{dv} - x\frac{d\psi'}{dx} = \psi - v\frac{d\psi}{dv} - x\frac{d\psi}{dx} = \mu_1$$

$$\mu_2' = \psi' - v\frac{d\psi'}{dv} + (1-x)\frac{d\psi'}{dx} = \psi - v\frac{d\psi}{dv} + (1-x)\frac{d\psi}{dx} = \mu_2 - b.$$

La forme de la projection des courbes $\frac{d\psi''}{dx} = \text{const.}$, $\frac{d\psi''}{dv} = \text{const.}$, $\mu_1 = \text{const.}$ et $\mu_2 = \text{const.}$, sur la surface xv, n'est guère modifiée par le fait que chacune de ces grandeurs est augmentée d'une quantité constante; dans le cas de μ, il n'y a même pas de différence entre les deux valeurs des quantités μ_1 et μ_1'.

Les valeurs de ψ'', employées pour la construction du modèle et des dessins, sont liées aux valeurs absolues de ψ, employées pour le modèle général du pli tout entier (chap. I), par l'équation suivante:

$$\psi'' = -31786\,\psi - 0{,}25\,v + 48000\,x - 164780;$$

rappelons d'ailleurs que

$$-\psi = \int_{1000}^{v} p\,dv - RT\,[x\,log\,x + (1-x)\,log\,(1-x)] + 9{,}4383.$$

5. La planche VII est une reproduction photographique du modèle détaillé, laissant voir la courbe connodale et les cordes de contact; la

profondeur du pli est rendue sensible par l'ombre des cordes de contact. Les figg. 1 et 2 de la pl. VIII donnent les sections $\psi_x'' = f(v)$ et $\psi_x'' = f(x)$. La fig. 3 de la pl. VIII donne les courbes de pression $\frac{d\psi''}{dv} =$ const. et les courbes de substitution $\frac{d\psi''}{dx} =$ const.; la fig. 4 les courbes de pression et les courbes de potentiel $\mu_1' = \mu_1 =$ const. (le tout en projection sur le plan xv). Dans les deux dernières figures, x est l'ordonnée et v, exprimé en 100000$^{\text{mes}}$ du volume normal théorique, l'abscisse.

Dans les figg. 3 et 4 la courbe connodale est représentée en trait interrompu; les hachures donnent une idée de l'incertitude dont cette courbe est affectée. La position exacte du point P (le point de plissement) sur la connodale est encore une fois assez incertaine. Pour la déterminer d'une manière plus précise, il serait nécessaire de faire un examen, détaillé comme le précédent, de la région voisine du point P. Un examen pareil des deux régions voisines des points de tangence d'une corde de contact nous donnerait une plus grande certitude au sujet de la position de cette corde. De même la situation du point R (le point de contact critique) pourrait être déterminée avec plus de précision.

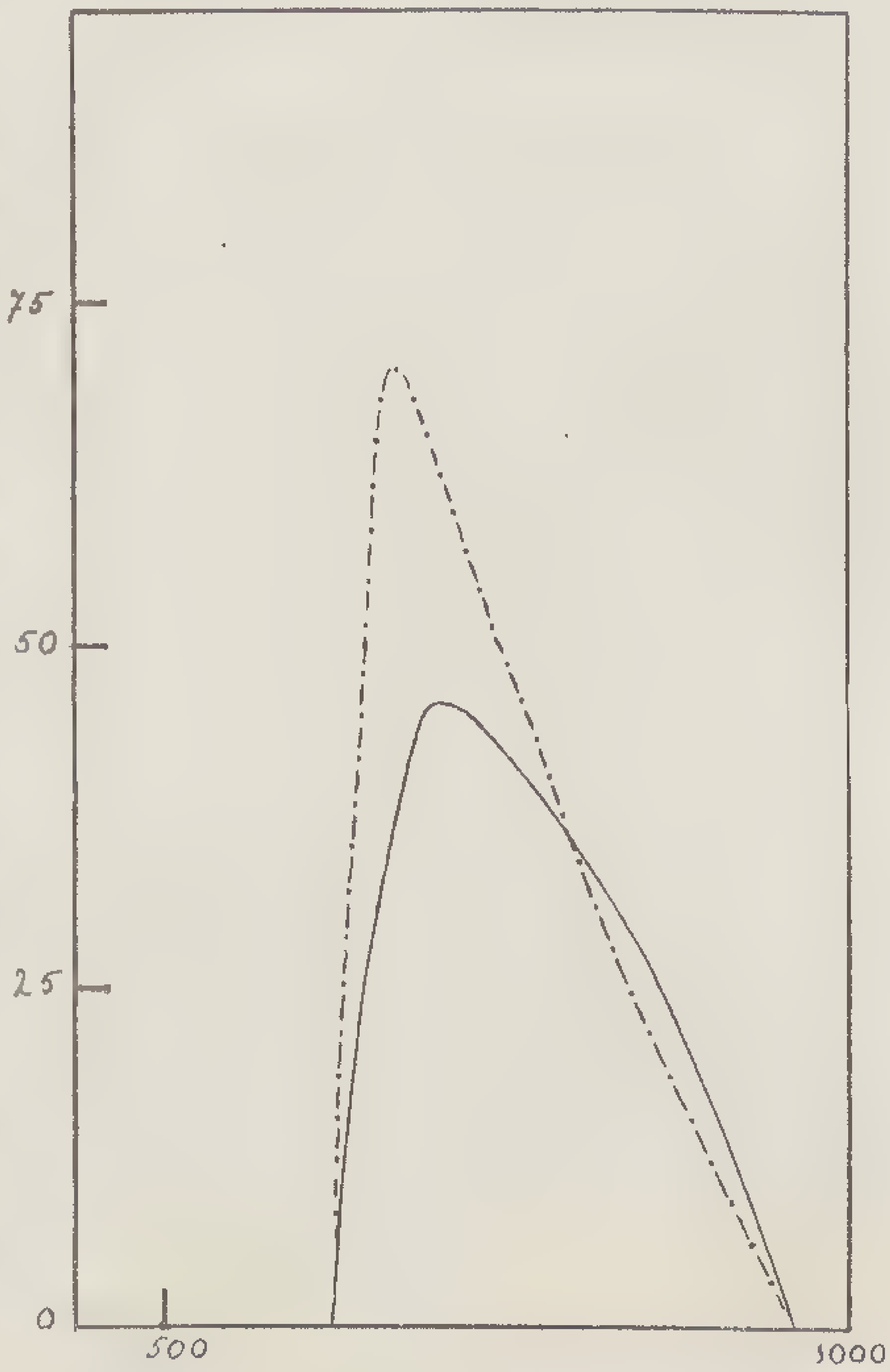


Fig. 6.

On peut admettre que nous avons obtenu d'une façon assez précise la différence $x_{Tr} - x_{Tpl}$ des compositions qui correspondent au point de contact critique et au point de plissement, relatifs à la température $T = 373°$ Nous pourrions déduire de là, par une éstimation plus précise, des valeurs plus convenables pour la différence $T_{1/2r} - T_{1/2k}$, d'où nous sommes partis pour déduire les valeurs de a_{12} etc.; ces nouvelles valeurs nous permettraient de

trouver pour ces constantes d'autres valeurs, pour lesquelles l'accord avec les expériences de M. Kuenen, dans le voisinage du point de plissement, serait probablement meilleur.

Si nous faisons usage de la ligne connodale, trouvée par voie graphique, pour en déduire les phénomènes de condensation pour un mélange de composition x, comprise entres celles du point de plissement (x_{Tpl}) et du point de contact critique (x_{Tr}), nous obtenons une représentation des observations de M. Kuenen à 103° et pour la composition 0,41; cette représentation n'est toutefois qu'approximative. La fig. 6 de la page précédente a été construite en déduisant, de la fig. 4, pl. VIII, pour chaque corde de contact, la valeur du rapport $\frac{S_{2a}}{S_{1a}+S_{2a}}$, c. à d. le rapport entre la portion de la corde de contact, comprise entre le point de contact du côté de la vapeur et l'intersection avec la droite qui correspond à la composition x pour laquelle nous examinons les phénomènes de condensation, et la corde de contact tout entière. On sait que ce rapport fait connaître le nombre de molécules-grammes constituant la phase liquide; on en déduit le volume du liquide qui correspond à la corde de contact a, en multipliant ce rapport par v_x. Dans la fig. 6 le volume liquide a été pris comme ordonnée de la courbe et le volume total comme abscisse [1]).

La courbe en trait interrompu est celle de M. Kuenen. La composition pour laquelle la construction a été faite a été choisie de telle façon que le rapport des volumes, correspondant au commencement et à la fin de la condensation, était le même que chez M. Kuenen.

En lisant les valeurs des pressions aux points d'intersection des cordes de contact sur la fig. 4, pl. VIII, on constate que pendant la condensation la pression varie à peu près linéairement avec le volume total. Tel est d'ailleurs approximativement le cas dans les expériences de M. Kuenen. L'augmentation de la pression s'accorde aussi assez bien avec celle qui a été observée: tandis que M. Kuenen a observé une augmentation de 73,5 à 83,8 atm., nous en trouvons une, d'après notre figure, de 78,6 à 93,2.

[1]) Voir aussi la figure que M. Verschaffelt a donnée pour la condensation rétrograde dans le cas de mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène (chap. IV de ce recueil).

III.

Recherches concernant le pli transversal de la surface ψ de van der Waals,

PAR

CH. M. A. HARTMAN.

A. La composition et le volume spécifique des phases coexistantes gazeuse et liquide dans les mélanges de chlorure de méthyle et d'anhydride carbonique [1]).

1. *Introduction.* La théorie de van der Waals a déjà conduit à de nombreuses recherches expérimentales. Ainsi p. ex. M. Kuenen a déterminé les isothermes de trois mélanges différents de chlorure de méthyle et d'anhydride carbonique, dans la région des états gazeux, afin de construire les surfaces ψ jusqu'à la courbe limite, à différentes températures, et d'obtenir des données relatives aux constantes a_{12} et b_{12} de van der Waals. Il a aussi étudié les phénomènes présentés par des mélanges de diverses substances au voisinage du point de plissement, et ses recherches ont également fait connaître la forme des courbes connodales dans le voisinage des points de plissement.

Il était à désirer maintenant que l'on pût tracer, au moyen de données fournies par l'expérience, un premier pli traversant la surface ψ d'un bout à l'autre, avec indication des phases coexistantes. Si la densité et la composition de ces phases sont connues, pour une certaine température, il est possible de tracer la projection de la courbe connodale sur le plan xv, et de mener aussi les projections des tangentes qui relient les phases coexistantes sur la surface.

Dans la présente étude je me suis proposé d'obtenir de pareilles données. Comme substances à mélanger j'ai choisi le chlorure de méthyle et l'anhydride carbonique, puisque M. Kuenen a déjà réuni un grand nombre de données relatives à leurs mélanges.

---

[1]) *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 25 juin 1898; *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 43; Dissertation, Leyden, 1899.

2. *Principe de la méthode.* La figure schématique 7 peut servir à expliquer le principe de la méthode d'investigation qui a été suivie.

Les phases coexistantes sont contenues dans un large réservoir R. A la partie supérieure de ce réservoir il y a un espace B, où l'on peut isoler un certain volume de la phase gazeuse en fermant le robinet B_1; en ouvrant le robinet B_2 on peut recueillir cette vapeur au-dessus de mercure dans un tube eudiométrique. La quantité de vapeur est déterminée par la mesure du volume, de la pression et de la température du gaz ainsi recueilli, tandis que la teneur en *anhydride carbonique* s'obtient en laissant absorber ce gaz par de la potasse caustique.

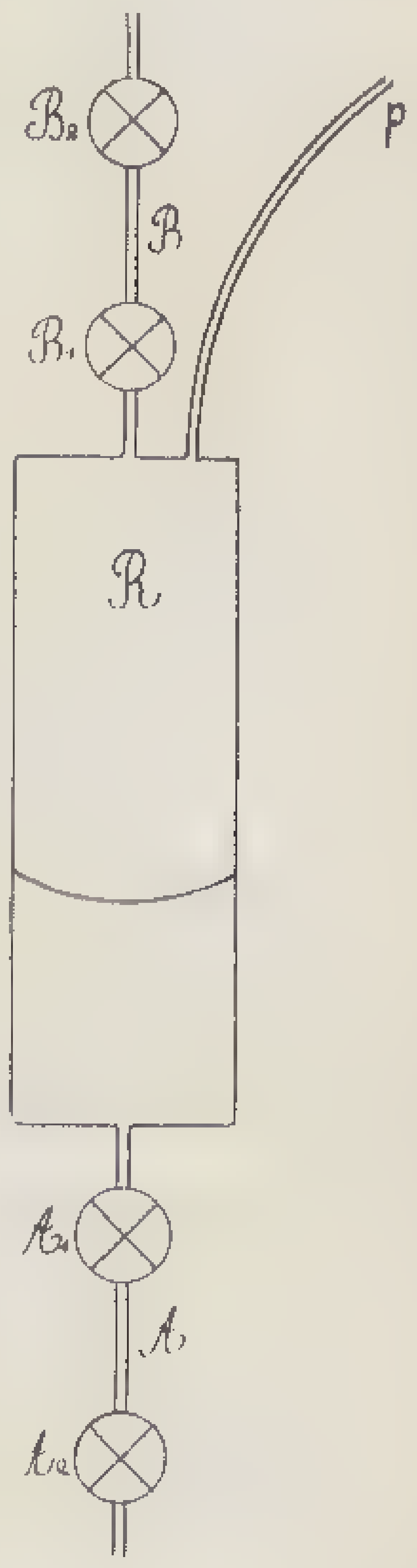


Fig. 7.

On peut isoler de la même façon un certain volume de la phase liquide, dans un espace A compris entre les robinets A_1 et A_2.

Les volumes des espaces A et B ont été déterminés en mesurant la quantité d'oxygène qu'ils peuvent contenir à haute pression.

L'équilibre des phases a été obtenu en remuant au moyen d'un agitateur électro-magnétique, tel qu'il s'emploie actuellement au laboratoire de physique de Leyden dans toutes les recherches de ce genre (voir § 6)[1]. Cet agitateur permet d'obtenir en peu de temps un parfait équilibre dans le réservoir R. Pendant l'agitation les robinets A_1 et B_1 sont ouverts. Afin d'être sûr que la composition de la matière contenue dans l'espace B est la même que la phase gazeuse dans R, j'ouvre un peu le robinet B_2, tout en continuant à agiter doucement, et je laisse s'échapper un peu plus de vapeur que l'espace B n'en peut contenir, après quoi je ferme les robinets B_2 et B_1. Pour recueillir la phase liquide j'opère de la même façon avec les robinets A_1 et A_2.

Les espaces A et B avaient respectivement une capacité de 0,0778 et 3,25 cm^3., celle du réservoir R était de 150 cm^3. On peut donc admettre que les compositions de la vapeur et du liquide ne changent pas notablement pendant que l'on prend un échantillon des deux phases, du moins quand l'opération s'effectue de la façon indiquée tantôt et

[1]) Il fut employé pour la première fois par M. KUENEN; voir ces *Archives*, 26, 372, 1893.

avec les précautions nécessaires; les compositions du liquide et de la vapeur, fournies par l'analyse, sont donc celles des phases coexistantes, qui correspondent à la température et à la pression auxquelles l'opération a eu lieu.

Pour que la température reste constante, l'appareil est placé dans un bain d'eau (voir § 5).

Avant et après l'opération de l'analyse des phases, la pression de coexistence est mesurée au moyen d'un manomètre communiquant avec R par le tube p (voir § 4). Comme pression de coexistence j'ai pris la moyenne de ces deux mesures.

Une fois qu'une première mesure est effectuée, on peut faire une seconde détermination en enlevant une seconde fois une partie des phases coexistantes, et on peut continuer ainsi jusqu'à épuisement de la phase liquide dans le réservoir R. A chaque nouvelle détermination on trouve une nouvelle valeur pour la pression sous laquelle coexistent les deux phases.

De cette manière j'ai fait ordinairement une série de déterminations successives à la même température.

3. *Description de l'appareil* (pl. IX, figg. 1 à 3). Le réservoir R consiste en un tube en laiton étiré, long intérieurement de 55 cm., et fermé à chaque bout par une plaque vissée et soudée. L'espace A est compris entre les pointes des tiges de deux robinets; la chambre du robinet A_1 communique avec le réservoir par un petit ajutage a, muni de deux écrous et où est soudé un étroit tube capillaire en acier, d'une longueur telle que son extrémité inférieure aboutit à la chambre de A_1, tandis que son extrémité supérieure dépasse de 5 mm. le couvercle inférieur du réservoir R.

On obtient de cette manière un raccordement aussi court que possible entre R et A; les petites particules solides qui auraient pu être entraînées dans le réservoir pendant la distillation des gaz peuvent se déposer dans un espace annulaire au fond du réservoir; d'ailleurs, l'extrémité supérieure du tube capillaire en acier est protégée contre les chocs de l'agitateur par un rebord du couvercle.

Dans le couvercle supérieur du réservoir sont soudés trois tubes capillaires en cuivre.

L'un d'eux, b, conduit vers le robinet B_1; l'espace B est formé par un capillaire de même espèce, long de 80 cm. et enroulé en tire-bouchon.

On a pris soin de donner partout la même section au tube d'échappement de la vapeur, afin d'éviter une condensation par suite d'une détente adiabatique.

Un deuxième tube *c* conduit vers le robinet C_2 et sert à relier le réservoir à l'appareil de purification des gaz soumis à l'expérience. Le troisième tube *d* établit la communication entre le réservoir et l'appareil pour la mesure des pressions.

4. *Mesure de la pression.* La détermination de la pression exigeait certaines précautions. En remplissant de mercure le tube de communication avec le manomètre à air comprimé, on peut éviter qu'une différence de température entre le manomètre et le bain d'eau entourant le réservoir ne produise une condensation ou une évaporation. Mais il faut alors que le ménisque mercuriel, sur lequel agit la pression de la vapeur, soit placé dans le bain d'eau et rendu visible, afin que l'on puisse observer la différence de hauteur entre ce ménisque et celui du manomètre.

C'est pourquoi le tube *d* est relié, par l'intermédiaire du robinet C_1, à un tube capillaire en laiton *e*, qui aboutit au sommet du réservoir en verre *D*; celui-ci communique à son tour, par les capillaires en acier *f* et *g* et le robinet en acier D_1, avec les cylindres de compression des manomètres. Pour augmenter la sensibilité j'ai fait usage de deux manomètres, l'un indiquant des pressions de 4 à 20, l'autre des pressions de 18 à 90 atmosphères; on voit que leurs indications pouvaient être comparées dans un petit intervalle.

Leurs indications avaient été comparées d'ailleurs avec le manomètre étalon ouvert, en cascade, installé au laboratoire de physique [1]).

Les cylindres de compression des deux manomètres communiquent par en haut avec une pompe de compression; ils sont séparés de cette pompe et du tube *h* par des robinets, de sorte qu'ils peuvent être mis séparément hors d'usage. Au moyen de la pompe de compression le mercure d'un des cylindres peut être refoulé dans les tubes capillaires *h*, *g* et *f*, et de là dans *D* jusqu'à la hauteur voulue.

Une correction doit être apportée à la pression indiquée par les manomètres, à cause d'une différence de hauteur du mercure dans *D* et dans les manomètres.

[1]) Kamerlingh Onnes, *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 29 oct. 1891; *Comm. phys. lab. Leiden* n°. 44.

J'ai rendu le volume D assez grand pour que le ménisque mercuriel y restât visible, quand la pression change, sans qu'il fût nécessaire de faire usage de la pompe de compression.

5. *Le bain d'eau.* Pour obtenir une température constante, j'ai lancé un courant d'eau à travers le tube dans lequel tout l'appareil était placé. Quand j'employais l'eau de la distribution, la température était réglée par l'appareil dont s'est servi M. van Eldik [1]), pour ses mesures d'ascensions capillaires. Dans les cas où la température de l'eau de la distribution était trop élevée, je l'ai refroidie par de la glace, en établissant une circulation, semblable en principe à celle que M. de Haas [2]) appliqua dans ses recherches sur la viscosité des liquides.

Le bain d'eau a été construit de telle manière que l'appareil tout entier y pouvait être introduit par le haut. A cet effet, les quatre robinets B_1, B_2, C_1 et C_2 sont montés sur une plaque H, à laquelle est fixé le couvercle K du bain. Ce couvercle est percé en son milieu d'une ouverture pour laisser passer les tubes e et f; un rebord tout autour de l'ouverture sert à maintenir le tube de verre L. Aux quatre coins le couvercle est en outre percé de trous plus petits, fermés par des bouchons bien étanches, par où passent les tubes b' et c', la seconde branche de f et un thermomètre. La plaque d'appui porte inférieurement une seconde plaque en équerre, supportant le réservoir.

Le bain d'eau lui-même consiste en une boîte rectangulaire M, contenant la plaque aux robinets, et un cylindre N qui enveloppe le réservoir. A la face antérieure de la boîte il y a quatre trous qui laissent passer les tiges d'acier des robinets; quand ces derniers sont introduits dans la boîte, les ouvertures sont fermées au moyen de bouchons en liège et les tiges des robinets sont munies d'allonges en cuivre. Le robinet double A est entouré d'un propre manteau qui y est soudé; un anneau en caoutchouc P, haut de 10 cm., et qui peut être déplacé le long du cylindre, achève de rendre le bain étanche. Une des faces latérales de la boîte M est en verre, pour permettre de découvrir une fuite éventuelle de gaz, en cherchant l'endroit d'où le gaz s'échappe; cette précaution n'est pas superflue, quand on considère qu'il y a dans le

[1]) Van Eldik, Dissertation, Leyden 1898; *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 39.
[2]) De Haas, Dissertation, Leyden, 1894.

seul bain d'eau douze endroits où le raccordement est établi au moyen d'un ajutage avec écrou.

Dans mes observations entre 9 et 10°, la température du laboratoire était plus élevée que celle du bain; l'eau entrait alors par *E* dans l'appareil et en sortait par la décharge *F*. Dans ces conditions il se peut que l'eau s'échauffe en traversant l'appareil, mais elle ne se refroidira certainement pas; il est donc impossible que le liquide passe par distillation de *R* dans *D*. Il est vrai que de temps en temps il apparaissait un peu de liquide au-dessus du mercure en *D*, mais il n'en résultait pas une perturbation sensible de l'équilibre entre les deux phases; du moins le manomètre n'accusait aucun changement durable.

Dans le cas où la température d'observation est plus élevée que celle de l'enceinte, on peut éviter une distillation en introduisant l'eau en *F* et la laissant s'écouler par *E*. Alors le tube *G* sert en même temps de décharge, pour le cas où l'entrée par *F* serait trop abondante.

6. *L'agitation.* L'agitateur était un petit cylindre en fer doux de 15 mm. de longueur, portant aux extrémités de petits disques de 12 mm. de diamètre; il était entraîné par le mouvement d'une bobine d'induction *S*, placée à l'extérieur du bain. Un petit cylindre en tôle *T*, enveloppant le réservoir, accompagnait la bobine et servait à concentrer les lignes de force magnétique dans l'axe de la bobine. Le courant traversant la bobine a été fourni par quatre accumulateurs portatifs.

7. *Les analyses.* La composition du gaz, recueilli au-dessus du mercure, a été déterminée en laissant absorber l'anhydride carbonique par des fragments de potasse caustique. Ces fragments, de petits cylindres de 10 à 15 mm., ne pouvaient pas être trop secs, sans quoi on n'avait pas une pleine certitude que tout l'anhydride était absorbé. Mais ils ne pouvaient pas non plus être trop humides, car une étude, faite séparément dans ce but, apprit qu'une solution saturée de potasse caustique dissout le chlorure de méthyle. Après quelques tâtonnements, j'appris à introduire les fragments dans l'eudiomètre avec une quantité d'eau convenable.

Je laissais le gaz en contact avec la potasse caustique pendant quelques jours. Pour activer l'absorption l'eudiomètre fut plongé aussi profondément que possible dans une cuve à mercure, consistant en un tube à gaz en fer, long de 1 m., bouché inférieurement et muni à

son extrémité supérieure d'une large cuvette. Un mouvement de l'eudiomètre dans un sens vertical activait également l'absorption de l'anhydride carbonique.

Pour déterminer la quantité de gaz dans l'eudiomètre, ce dernier fut plongé dans le mercure assez profondément pour que le volume et la pression pussent être déterminés au même degré de précision. Des an-

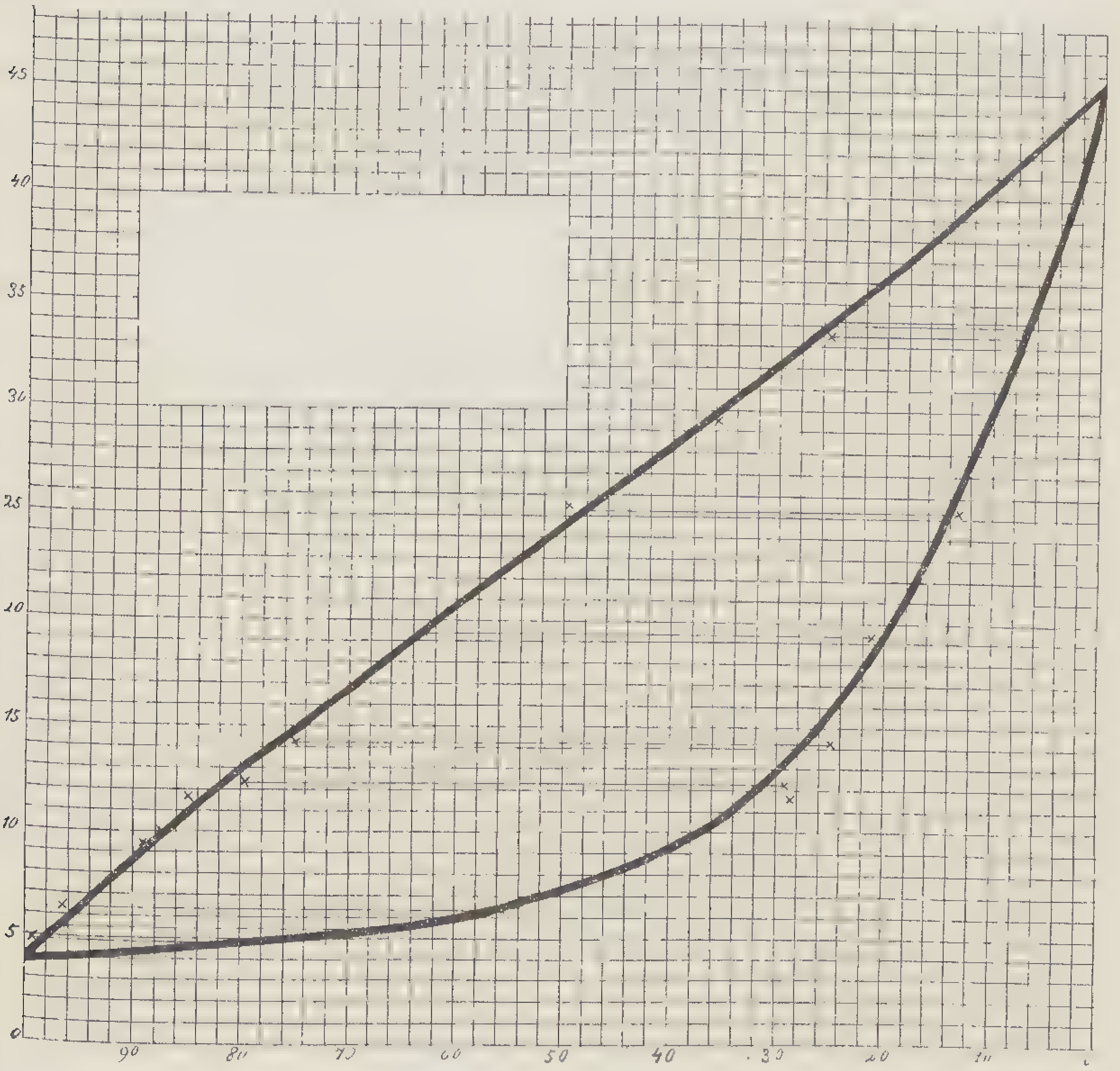


Fig. 8.

neaux élastiques en tôle privée d'étain enserraient l'eudiomètre, et étaient munis d'aiguilles recourbées vers le bas et terminées en pointe fine. La pointe est mise en contact avec la surface libre du mercure dans la cuvette, tandis qu'on lit la graduation de l'eudiomètre au niveau du bord du l'anneau. Avant de faire cette lecture, un tube en caoutchouc est glissé sur l'eudiomètre et porte un bain d'eau sous forme d'un tube de verre. Par ce dispositif bien simple on peut observer aussi la tem-

pérature du gaz à mesurer, de sorte que le volume peut être réduit à 0° C. et 1 atm.

Les calculs nécessaires pour obtenir dans ces analyses des résultats dignes de confiance étaient fort longs, à cause des nombreuses déterminations de volume et de toutes les corrections, nécessaires pour obtenir la certitude que l'absorption était complètement terminée.

Dans la détermination des quantités de liquide et de vapeur soutirées, j'ai évidemment tenu compte de la quantité de substance qui était restée dans l'espace *A* ou *B*, sous pression atmosphérique. Surtout dans le cas de vapeurs à basse pression cette quantité n'est pas négligeable.

Comme les tubes eudiométriques étaient remplis de mercure de la façon ordinaire, il restait dans le vide théorique une petite quantité d'air, dont j'ai tenu compte dans mes calculs.

8. *Les résultats.* Le but de mes observations était de déterminer le pli correspondant à une température déterminée; comme telle j'ai choisi 9°,5.

Voici quelles sont les mesures faites dans le voisinage de cette température:

Température	Pression en atm.	x	x'	*log V*	*log V'*
9,1	3,52	0	0	7,4096—10	9,2219—10
9,4⁵	4,83	0,0088	0,1985	3991	9,1711
8,8	5,50	0394	3162	4178	9,1195
9,4	6,26	0562	4118	4162	9,0795
9,4⁵	12,37	2006	7087	4189	8,8456
9,5	13,51	2336	7204	4108	8,7633
9,5⁵	13,77	2506	7529	4019	8,7726
9,4⁵	18,64	3700	7882	3863	8,6605
9,5	24,55	5172	8649	3768	8,5450
9,4⁵	32,30	7431	9260	4109	8,3721
9,5⁵	33,01	0,7445	0,9337	4093	8,3730
9,7	43,86	1	1	7,3858—10	8,1622—10

En appliquant une petite correction, déduite d'observations qu'il n'est pas la peine de citer ici, tout a été réduit à la même température moyenne de 9°,5.

Ces observations ainsi réduites ont été représentées dans un diagramme xp et dans un diagramme $x - log\, v$ (voir les figg. 8 et 9, où les observations sont indiquées par des croix).

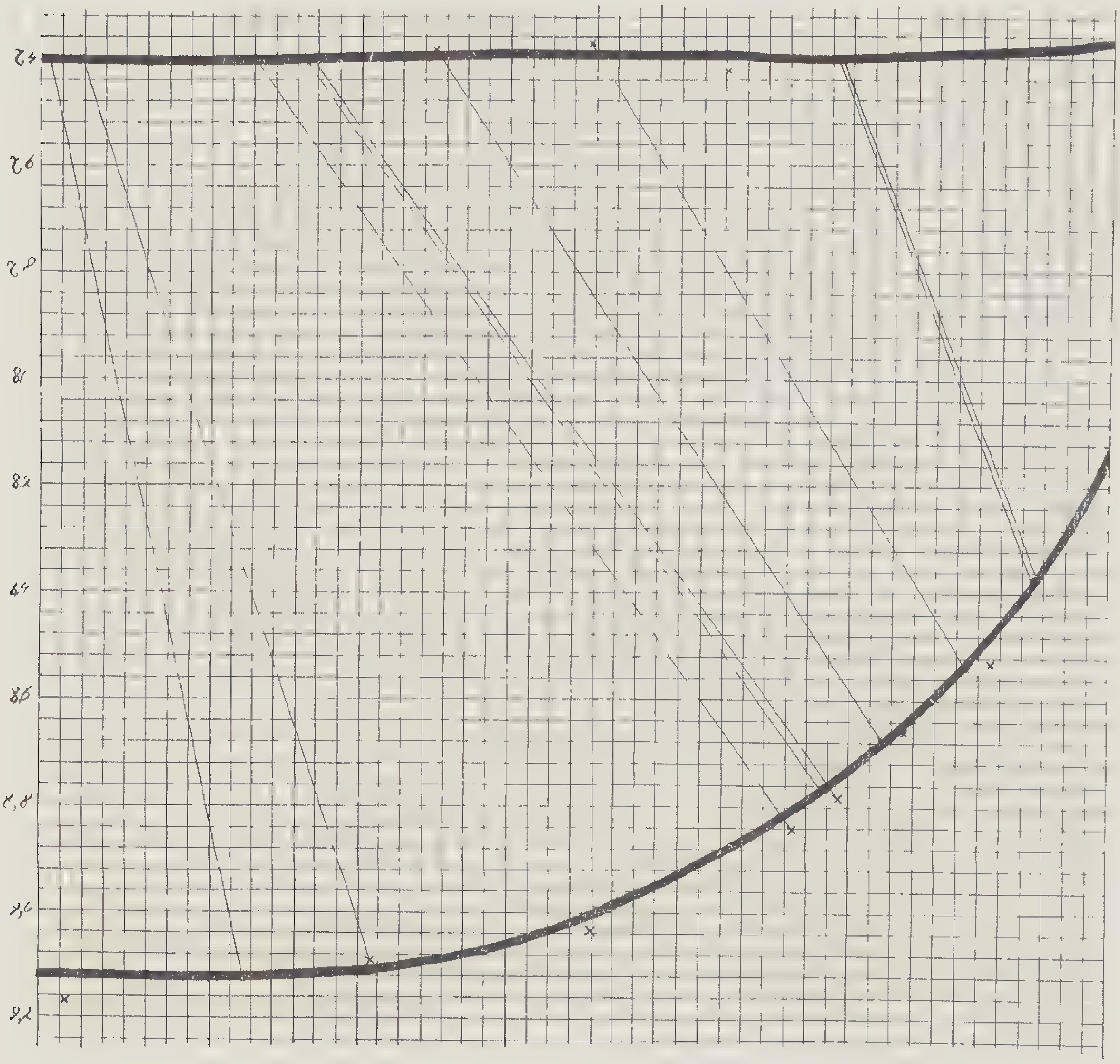


Fig. 9.

L'unité de pression qui a servi à tracer la fig. 8 équivaut à 0,966 atm. Dans la fig. 9, v se rapporte à une molécule-gramme; pour pouvoir comprendre dans un même tracé les deux lignes α et α', sans que les dimensions fussent trop grandes, j'ai compté en ordonnées, vers le bas, $log\, v$ au lieu de v même.

Dans ces figures j'ai raccordé d'ailleurs par des droites quelques phases coexistantes; dans la fig. 9 ces droites ne sont pas toutefois les trans-

formées, dans ce diagramme, des projections des cordes de contact sur le plan xv.

Par les points ainsi obtenus (représentés par des croix) j'ai tracé les courbes continues a, a', α et α', qui rendent aussi parfaitement que possible les observations réduites.

J'ai déduit de ces courbes le tableau suivant:

Phases coexistantes à 9°,5.

P	x	x'	V	V'
3,58	0	0	0,00256	0,173
5	0,021	0,242	257	145
10	136	640	262	0813
15	267	745	252	0562
20	394	810	248	0454
25	534	861	246	0356
30	675	908	251	0269
35	800	947	248	0209
40	0,910	0,980	245	0166
43,64	1	1	0,00243	0,0145

De ces données il résulte en premier lieu que dans le diagramme xp la branche liquide de la courbe binodale est à peu près une droite. Pour le système de deux substances employé ici et pour la température à laquelle ces observations ont été faites, les exposants de l'équation suivante:

$$P = P_1 (1-x)\, e^{-\frac{1}{MRT}\frac{x^2}{2}\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}} + P_2\, x\, e^{-\frac{1}{MRT}\frac{(1-x)^2}{2}\frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}},$$

donnée par M. van der Waals [1]), sont donc très petits. En projection

[1]) Ces *Archives*, 24, 119, 1892.

sur le plan xv cette branche liquide est d'ailleurs sensiblement parallèle à l'axe des x [1]).

Mais, par la méthode suivie ici pour déterminer l'allure de cette ligne, il se peut que j'aie trouvé des valeurs trop grandes pour le volume moléculaire. Il n'est pas impossible, en effet, qu'en fermant les robinets A_1 et A_2 on enferme une petit bulle de vapeur dans l'espace A. Cela n'aurait aucune influence sensible sur la valeur de x, mais bien sur celle de v.

9. *Contrôle.* Remarquons encore, pour finir, que les valeurs que j'ai trouvées pour la tension de vapeur des substances pures s'accordent bien avec celles observées par d'autres auteurs.

C'est ainsi qu'à 9°,7 j'ai trouvé pour l'*anhydride carbonique* $P_2 =$ 43,86 atm., alors que je déduis par interpolation, des données communiquées par M. AMAGAT, pour la même température 43,9.

J'ai trouvé de même pour le *chlorure de méthyle* à 9°,1 $P_1 = 3{,}52$ atm., tandis que les observations de REGNAULT donneraient 3,42.

B. Les phénomènes de condensation dans les mélanges de chlorure de méthyle et d'anhydride carbonique à 9°,5 [2]).

C. Les phénomènes de condensation au voisinage du point critique [3]).

1. Dans une de ses communications [4]), M. DUHEM suppose que, dans le cas d'un mélange de deux substances miscibles en toutes proportions, les isothermes théorique et expérimentale, relatives à une seule et même température située entre la température de plissement et

[1]) Voir chap. I, p. 373.

[2]) Cette communication a déjà été publiée dans ces *Archives*, (2), 5, 636, 1900.

[3]) *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 26 mai 1900; *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 56.

[4]) *Procès-verbaux des séances de la Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux*, 1899.

celle du point de contact critique, s'entrecoupent deux fois dans la région des équilibres instables. Je me propose de faire voir que cette supposition est en désaccord avec la théorie des mélanges de VAN DER WAALS.

L'allure véritable de ces isothermes est donnée par la figure suivante, (fig. 10), où les lignes d'égale pression sur la surface ψ, dans le voisinage de la région de condensation rétrograde, sont projetées sur le plan xv. Cette allure se déduit de la formule suivante de VAN DER WAALS, qui se rapporte à un point quelconque de la courbe connodale sur la surface ψ [1]):

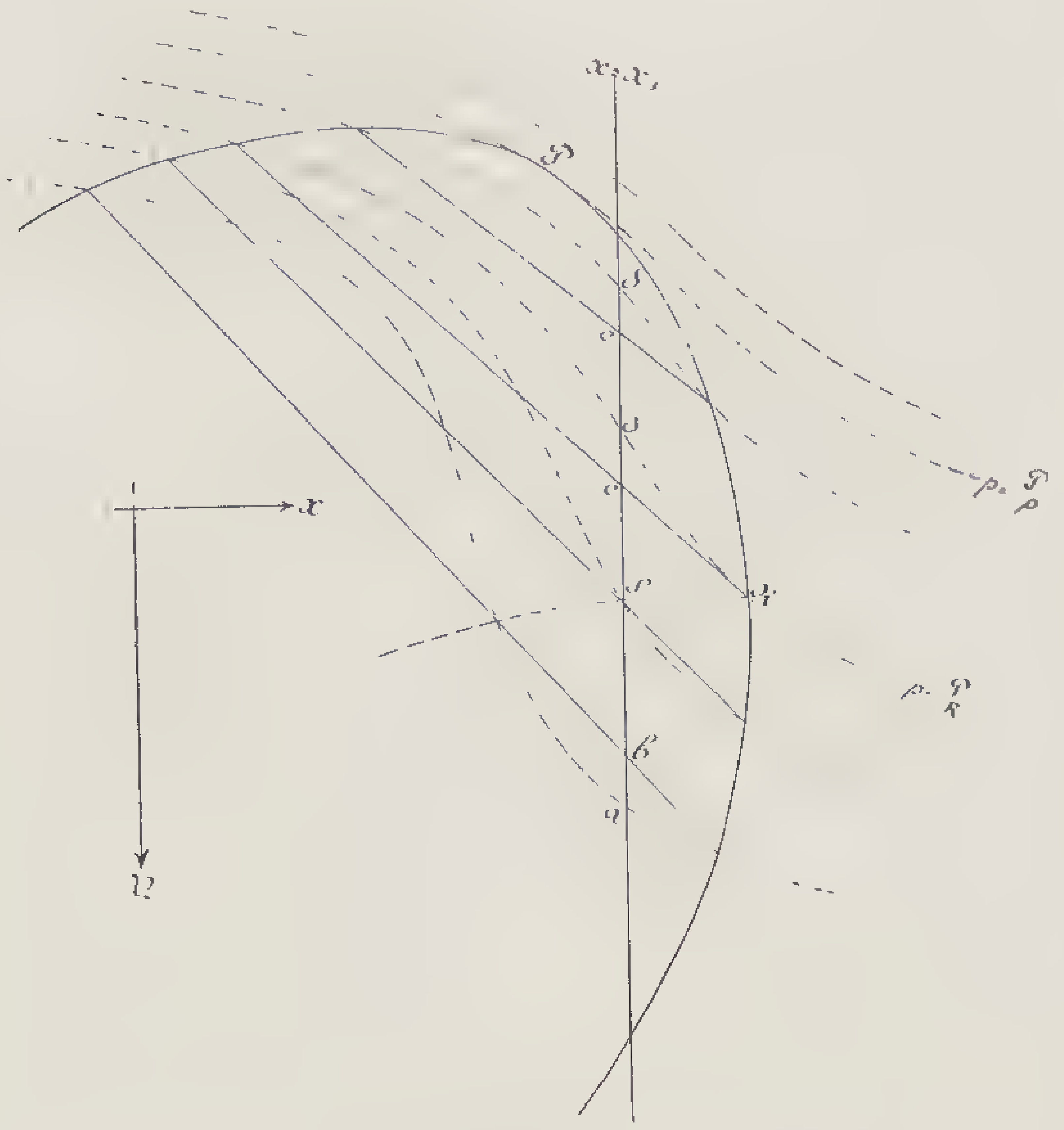


Fig. 10.

$$\left\{\frac{V'-V}{x'-x}-\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p\right\}\frac{dP}{dx}=\frac{\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}\cdot\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}-\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V\partial x}\right)^2}{\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}}.$$

Comme le second membre de cette équation est toujours positif (au point de plissement P il s'annulle en même que $\frac{dP}{dx}$), les deux facteurs du premier membre doivent toujours avoir le même signe.

[1]) VAN DER WAALS, ces *Archives*, 24, 15, 1889. Dans cette formule il est fait une distinction entre la pression P de coexistence et la pression p en un point quelconque de la surface ψ. Quant aux grandeurs V, x et V', x' elles se rapportent aux phases coexistantes.

Au point de contact critique R, où $\frac{dP}{dx}$ est infiniment grand, la corde de contact sera tangente à l'isobare [1]).

En chaque point compris entre P et R, où $\frac{dP}{dx}$ est négatif, comme on le voit sur la figure, $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p$ l'emportera sur $\frac{V'-V}{x'-x}$; en d'autres termes: la courbe de pression y fera un angle plus grand avec l'axe des x que la corde de contact.

A l'autre extrémité de la corde, où $\frac{dP}{dx}$ est positif, la pente de l'isobare sera plus faible.

Il suit de là que, pour des pressions comprises entre P_P et P_R, les portions des isobares situées dans la région instable seront comprises, en projection, entre la corde et la courbe connodale, de sorte qu'il ne saurait se produire d'intersection de l'isobare avec la corde de contact dans cette région.

Pour des pressions plus faibles que P_R, la corde de contact et la courbe de pression ne s'entrecouperont qu'en un seul point S. La courbe sur laquelle ces points d'intersection sont situés s'étend sur tout le pli et aboutit au point de contact critique R.

Si nous suivons maintenant une droite $x = x_1$ en diminuant le volume, nous pouvons déduire de la figure les phénomènes de condensation.

Au commencement de la condensation, nous rencontrons d'abord l'isobare en a, puis la corde de contact correspondante en b; mais, au-delà de S, c'est le contraire qui a lieu, et nous rencontrons d'abord la corde en c, puis l'isobare en d.

Si nous représentons maintenant, dans un diagramme vp, la relation entre V et p, nous retrouvons le point d'intersection en question pour tous les mélanges qui se condensent, comme intersection des isothermes théorique et expérimentale; et il n'y a pas d'autre intersection. Nous voyons alors aussi qu'au commencement de la condensation l'isotherme expérimentale est toujours située au-dessous de l'autre, tandis qu'elle est située au-dessus quand elle a franchi le point d'intersection.

[1]) Van der Waals, loc. cit. p. 56.

2. Voici de quelle façon M. DUHEM est arrivé à son assertion.

Il commence par représenter la façon dont le volume total V_1 du complexe des deux phases varie avec la pression de coexistence P, la température restant constante.

Si x, V et m représentent respectivement la composition, le volume moléculaire et la masse de la première phase (liquide), x', V' et $1-m$ les mêmes éléments de la seconde phase (vapeur), et que x_1 est la composition moyenne du complexe, on a

$$\left(\frac{\partial V_1}{\partial P}\right)_{x_1} = m\left\{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_x + \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p \cdot \frac{dx}{dP}\right\} + $$
$$+ (1-m)\left\{\left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_{x'} + \left(\frac{\partial V'}{\partial x'}\right)_p \cdot \frac{dx'}{dP}\right\} + (V - V')\frac{dm}{dP}.$$

Or, M. DUHEM cherche ce que devient cette relation au point de plissement. On a alors:

$$x = x' = x_1;\ V = V';\ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_x = \left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_{x'},\ \text{et}\ \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_p = \left(\frac{\partial V'}{\partial x'}\right)_p$$

Il suppose d'ailleurs qu'on y a en outre $\frac{dx}{dP} = -\frac{dx'}{dP}$, et conclut ainsi que $\left(\frac{\partial V_1}{\partial P}\right)_{x_1}$, $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_x$ et $\left(\frac{\partial V'}{\partial p}\right)_{x'}$, ont la même valeur au point de plissement. Mais il oublie qu'au point de plissement $\frac{dx}{dP}$ est infiniment grand, ce qui met l'égalité de ces trois grandeurs en défaut.

Il résulte de là qu'au point de plissement les isothermes expérimentale et théorique ne sont pas tangentes dans le diagramme vp, ainsi que M. DUHEM le représente à tort. Ses autres conclusions peuvent donc être laissées de côté.

3. M. VAN DER WAALS a eu l'obligeance de me communiquer que les rapports entre les isothermes théorique et expérimentale, donc aussi l'inexactitude du théorème de DUHEM, se laissent déduire directement des sections de la surface ψ et du lieu des points d'intersection des cordes de contact par un plan $x = $ Cte.

M. VAN DER WAALS fait remarquer:

1°. que (voyez les figg. 11*a* et 11*b* [1]), où ψ a été pris comme

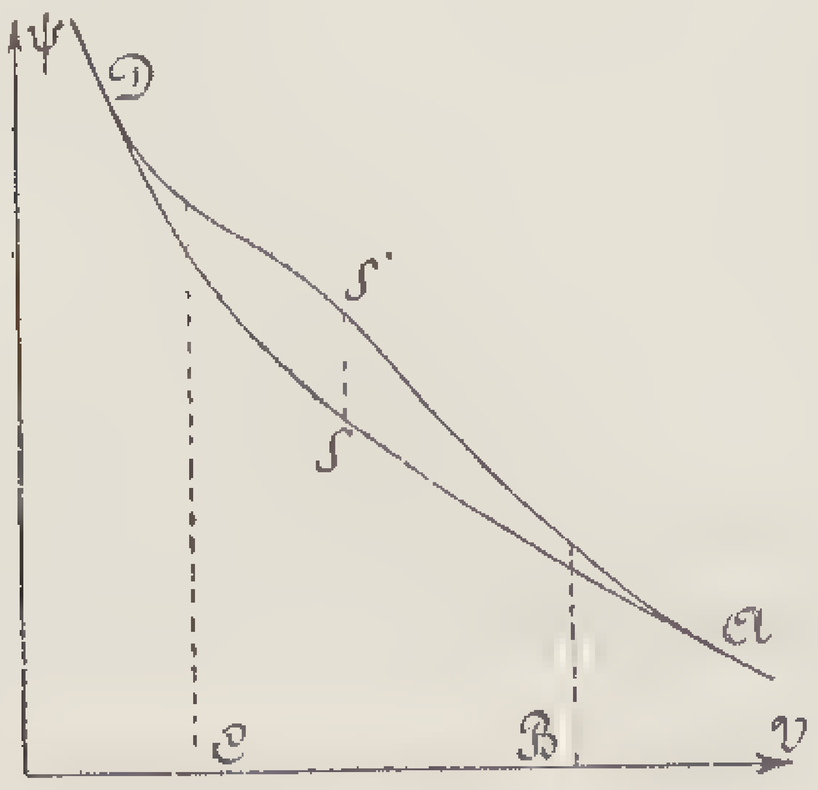


Fig. 11*a*.

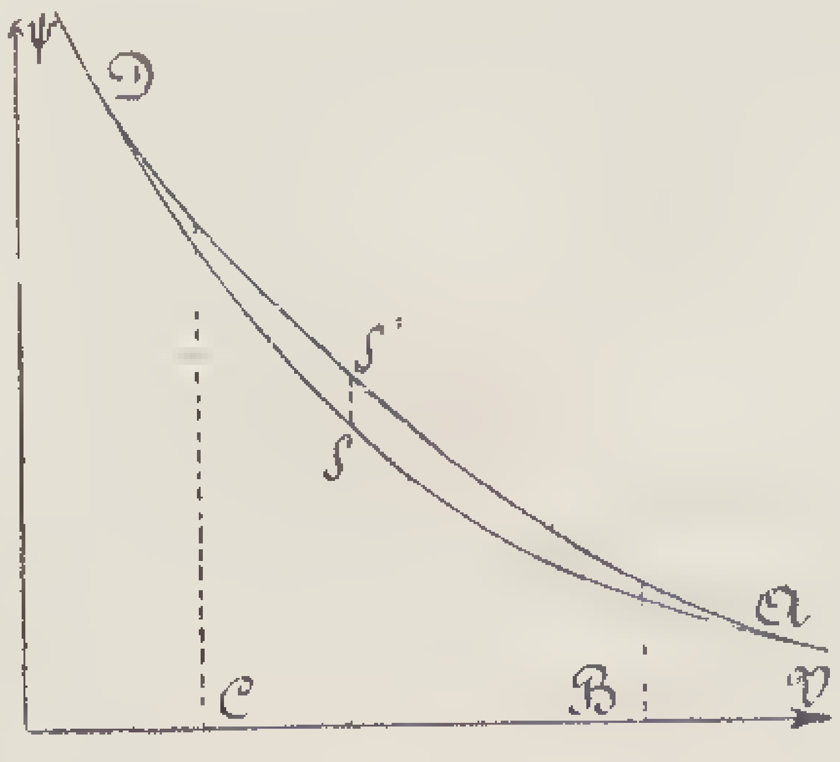


Fig. 11*b*.

ordonnée et v comme abscisse), pour un mélange déterminé, la courbe ψ expérimentale ASD doit être située au-dessous de la courbe théorique $AS'D$.

2°. qu'au commencement et à la fin de la condensation, c. à d. en

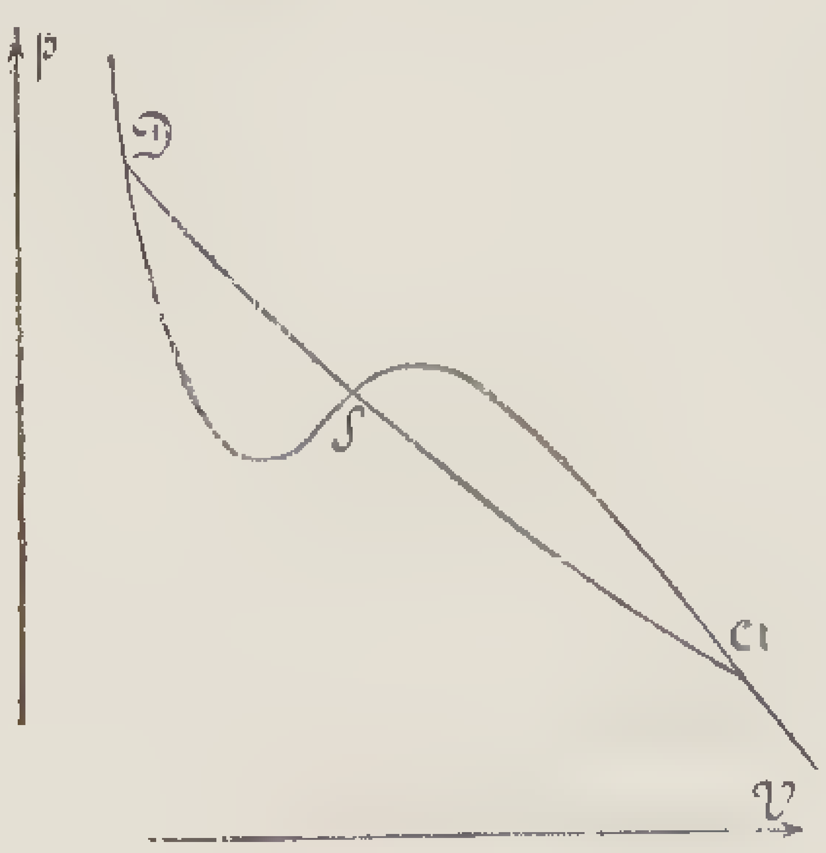


Fig. 12*a*.

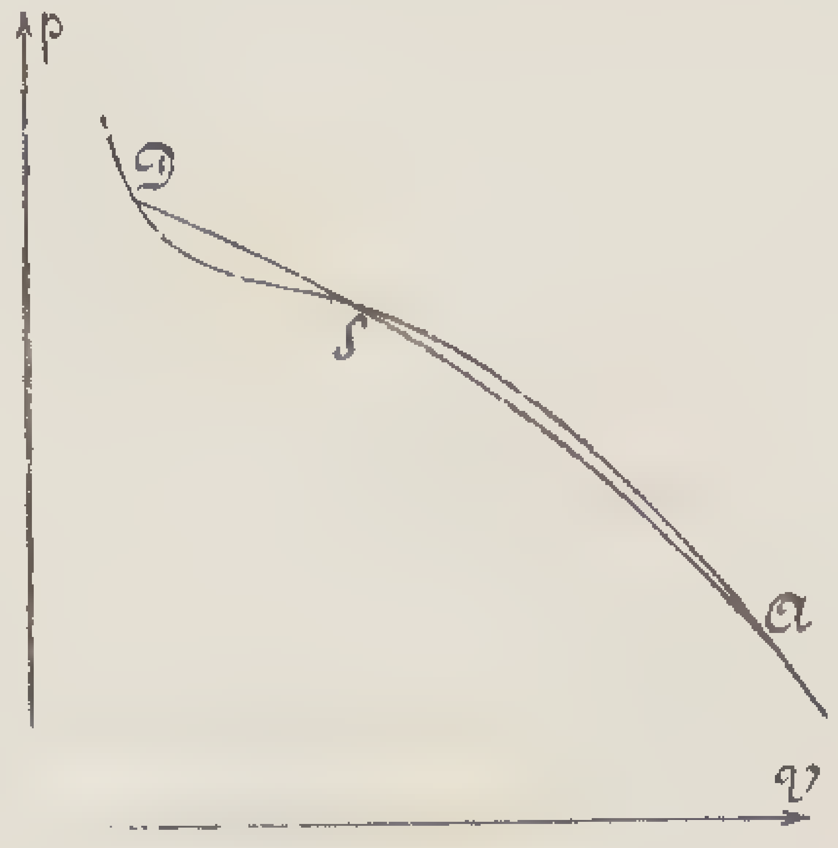


Fig. 12*b*.

A et en D, les lignes ψ expérimentale et théorique ont la même inclinaison, et sont donc tangentes en ces points.

[1]) La fig. 11*a* se rapporte au cas où la température critique du mélange, dont on suppose que la composition reste constante, est inférieure à celle pour laquelle la surface ψ a été construite; la fig. 11*b* se rapporte au cas où cette température critique est plus élevée; ou bien: la fig. 11*a* convient pour des valeurs de x situées d'un côté, la fig. 11*b* pour des valeurs situées de l'autre côté de la droite, parallèle à l'axe des V, qui passe par le point K, le point critique théorique de la surface ψ. Ce point K ne coïncide pas nécessairement avec l'intersection de la corde de contact et de l'isobare.

3°. que pour un volume B, au commencement de la condensation, la courbe ψ théorique a donc une inclinaison plus forte que la courbe expérimentale, de sorte que $P_{\text{exp.}} < p_{\text{théor.}}$ Une égalité de pression s'atteint de nouveau aux points S et S', où les tangentes aux deux courbes ψ sont parallèles. Pour un volume C voisin de la fin de la condensation, c'est la courbe ψ expérimentale qui a la plus forte pente, de sorte que $P_{\text{exp.}} > p_{\text{théor.}}$

Les points S et S' correspondent à l'intersection des deux isothermes dans le diagramme vp, fig. 12a et 12b, et à celle de la corde de contact et de l'isobare dans la fig. 10. Comme il n'y a pas d'autre possibilité que celles représentées par les figures 11a et 11b, il n'y a qu'un seul point d'intersection.

4. A propos de l'allure de la condensation dans le cas d'un mélange, j'ajouterai encore les remarques suivantes.

Dans le diagramme vp l'isotherme expérimentale peut être convexe ou concave du côté de l'axe des v. Le premier cas (fig. 12a) se présente quand le mélange ne contient qu'une faible proportion de la composante la plus volatile, p. ex. dans les mélanges examinés par MM. Verschaffelt (anhydride carbonique avec hydrogène, voir chap. IV) et Keesom (anhydride carbonique avec oxygène, voir chap. V). Le second cas (fig. 12b) s'observe quand le mélange contient pour la plus grande partie la composante volatile, comme dans les expériences de M. Kuenen (anhydride carbonique avec chlorure de méthyle) [1]. Dans le premier cas, la courbe ψ théorique présente sa plus forte pente en D, dans le second en A (comparez aussi la fig. 11a avec 12a et 11b avec 12b).

[1]) *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, 21, 433, 1897; *Zeitschr. phys. Chem.*, 24, 672, 1897.

IV.

Recherches sur la compressibilité et la condensation de mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène,

PAR

J. E. VERSCHAFFELT. [1]

1. Introduction.

Les premières recherches de M. Kuenen, sur les mélanges de chlorure de méthyle et d'anhydride carbonique et sur ceux d'éthane et de protoxyde d'azote, avaient pleinement confirmé les prévisions de la théorie de van der Waals. Elles avaient prouvé en outre que l'équation d'état de van der Waals, sous sa forme originale ou modifiée d'après Clausius, peut servir à représenter plus ou moins exactement la compressibilité des mélanges; et même les relations quadratiques, au moyen desquelles M. van der Waals a établi le lien entre les propriétés des mélanges et celles des composantes pures, étaient vérifiées d'une manière satisfaisante (voir chapp. I et II).

Pour soumettre ce dernier point plus rigoureusement à l'épreuve, il était désirable d'entreprendre l'examen de mélanges de deux substances dont les grandeurs caractéristiques a et b, donc aussi les grandeurs critiques (température et pression critiques), fussent fort différentes. Tel n'était pas le cas pour les substances employées par M. Kuenen, dont le choix avait d'ailleurs été fixé par des considérations d'ordre purement pratique, de sorte que dans ces premières recherches la nécessité de ces relations quadratiques n'avait pas été suffisamment démontrée [2]).

[1]) *Versl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam*, 24 déc. 1898, pp. 281—289, et 8 mars 1899, pp. 389—400. *Comm. phys. lab. Leiden*, nos 45 et 47. Dissertation, Leyden 1899. *Zeitschr. f. phys. Chem.*, 31, 97, 1899.

[2]) Les résultats des expériences semblaient même plaider contre leur exactitude absolue (voir chap. II, p. 380).

D'autre part, en décembre 1894 M. le Prof. KAMERLINGH ONNES avait déjà communiqué qu'un des buts dans lesquels il installait son laboratoire cryogénique était l'examen systématique des mélanges, à commencer par les mélanges de gaz permanents [1]), et même, si possible, de gaz monoatomiques [2]).

Mais, comme à l'époque où la présente étude fut faite la réalisation de ce plan n'était pas encore possible, il fut convenu d'entreprendre, à titre de transition, et aussi en rapport avec le désidératum exprimé en premier lieu, l'examen de mélanges d'un gaz de condensation facile et d'un gaz permanent, notamment d'anhydride carbonique et d'hydrogène.

Le présent travail contient les résultats de ces expériences, dans lesquelles je me suis borné à considérer des températures voisines de la température critique de l'anhydride carbonique. J'eus en même temps l'occasion d'étudier dans tous ses détails l'allure de la condensation dans le voisinage des phénomènes critiques et d'examiner encore en particulier certains points, tels que la façon dont les mélanges s'écartent de la loi de MARIOTTE, et jusqu'à quel point ils satisfont à la loi des états correspondants, une question à laquelle les observations de M. KUENEN n'avaient donné qu'une réponse fort incomplète [3]).

Enfin, en vue de déterminer la manière dont les éléments critiques de l'anhydride carbonique sont modifiés par l'addition d'une petite quantité d'hydrogène, j'ai examiné des mélanges contenant une faible proportion de cette dernière composante.

2. MÉTHODE.

La méthode que j'ai appliquée dans la détermination des isothermes est celle de CAILLETET. Une quantité déterminée du mélange à examiner est introduite dans un piézomètre en verre, consistant en un tube manométrique long et étroit, qui porte inférieurement un réservoir en verre mince. Ce piézomètre, mastiqué dans son ajutage, est serré par un

[1]) Voir *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 14, p. 27.
[2]) Voir *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 69, p. 3.
[3]) Voir chap. II, pp. 376 et 377.

écrou dans un cylindre de compression en acier, partiellement rempli de mercure, et le tube manométrique est enveloppé d'un manchon en verre contenant de l'eau. Le mélange est comprimé par l'action d'une pompe de DUCRETET, qui refoule le mercure jusque dans le tube manométrique. Pendant que la température était maintenue constante, je laissais le gaz se détendre par degrés, et, pour chaque situation du ménisque mercuriel, je déterminais le volume occupé par le mélange et la pression qu'il exerçait.

Quand le mélange se séparait en deux phases, j'obtenais un parfait équilibre entre ces phases au moyen d'un agitateur électromagnétique (voir chap. III, p. 388).

La mesure des volumes.

Pour examiner les mélanges, je me suis servi de deux tubes d'expérience. Pour des mélanges qui ne se condensaient pas aux températures considérées, j'ai pris un tube manométrique long de 1 m. environ, composé de deux fragments de même section intérieure à peu près: $\pm$ 0,0054 cm^2., et portant chacun une graduation en mm., gravée sur une étendue de 50 cm. Pour les mélanges qui se condensaient j'ai pris un tube de même longueur, mais beaucoup plus large, $\pm$ 0,054 cm^2. de section intérieure, pourvu d'une graduation à la partie supérieure seulement, sur une étendue de 50 cm. Ces graduations ont été verifiées au cathétomètre; elles furent reconnues suffisamment exactes: les écarts n'atteignaient que quelques 0,01 mm., tandis que je n'effectuais les lectures des positions des ménisques mercuriels qu'à 0,1 mm. près. Pour effectuer cette lecture à l'oeil nu je me servais d'une bande de verre étamé pour éviter des erreurs de parallaxe; j'estimais les 0,1 mm. Eu égard aux erreurs de calibrage, il était inutile de faire les lectures avec une plus grande précision.

Pour calibrer le tube manométrique étroit, j'y introduisis un fil de mercure de 20 cm. de longueur environ, dont je mesurai la longueur en divers endroits du tube et dont je déterminai finalement le poids, qui, la température étant prise en considération, en faisait connaître le volume. Pour effectuer cette opération, le tube était placé horizontalement; en lui donnant une légère inclinaison, ou par succion à l'une des extrémités par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc, il était aisé de

déplacer le fil de mercure, et même d'amener une de ses extrémités sur une des divisions. Une petite lunette à réticule permettait de déterminer la position des extrémités à 0,1 mm. près, soit 0,0005 de la longueur entière du fil. Le degré de précision était donc 0,001. Les ménisques aux deux extrémités étaient trop peu prononcés pour devoir être pris en considération.

Ces mesures m'ont servi à déterminer la section du tube à divers niveaux; à cet effet je divisais le volume du fil mercuriel par sa longueur, et j'ai considéré les sections ainsi obtenues comme se rapportant au milieu du fil; le tube était suffisamment cylindrique pour permettre cette simplification. J'ai fait d'ailleurs une représentation graphique de la variation de la section du tube, afin de pouvoir trouver la section à un niveau quelconque. Enfin j'ai fait un tableau des volumes compris entre les traits de division successifs.

Je n'ai pas pu opérer de la même façon pour calibrer le piézomètre à grand diamètre intérieur; la colonne mercurielle y présentait une flèche assez grande pour rendre incertaines les déterminations, et de plus les ménisques étaient sensiblement déformés par le pesanteur, quand je donnais au tube une position horizontale. Voilà pourquoi j'ai calibré ce piézomètre en le remplissant de mercure, que je laissais s'écouler par petites portions au moyen d'un robinet en verre. Les colonnes écoulées furent pesées et leurs longueurs, indépendantes de la forme du ménisque qui était la même à tous les niveaux, mesurées au cathétomètre. Pour le reste les volumes compris entre les traits de division successifs furent déterminés de la même façon.

Le ménisque mercuriel dans le piézomètre étroit était trop petit pour en tenir compte dans la mesure des volumes. Dans le tube large, au contraire, je devais le prendre en considération. Comme sa flèche atteignait environ 0,04 cm. [1]), et que la base était en moyenne 0,054 cm^2. on trouve que pour en tenir compte on devait faire la lecture à 0,015 cm. environ au-dessous du sommet du ménisque; pratiquement il suffisait d'installer sur le milieu du ménisque même.

Dans le piézomètre large, destiné aux mélanges liquéfiables, les volumes déduits du calibrage devaient être diminués du volume de l'agitateur. J'ai déduit ce volume de la forme même de ce corps; il était très

---

[1]) D'accord avec la valeur 51°8', donnée par M. QUINCKE (*Pogg. Ann.*, 139) pour l'angle de raccordement du mercure avec le verre.

régulier: il se composait notamment d'une portion cylindrique (un mince tube de verre contenant un bout de fil de fer), d'une longueur de 28,5 mm. et d'un diamètre de 1,450 mm. en moyenne, terminée par deux globules de verre dont les diamètres étaient 2,300 et 2,383 mm. Le volume de l'agitateur était donc de 60,4 mm^3.

Pour rendre utile, dans mes mesures, la graduation toute entière du piézomètre étroit, j'ai surmonté ce tube d'un petit réservoir, dont le volume (environ 0,02 cm^3.) était choisi de telle sorte qu'aux plus hautes pressions que je me proposais d'obtenir (± 120 atm.) le mercure atteignît les plus hauts traits de division. Pour rendre possible la détermination du volume de ce réservoir, j'y ai soufflé encore un bout de tube gradué très étroit (section: 0,0022 cm^2.) qui fut finalement scellé à un endroit déterminé.

En bas les deux piézomètres portaient des réservoirs, d'une capacité de 20 cm^3. environ pour l'un et 150 pour l'autre. Pour une raison que l'on verra plus loin, j'ai donné à la base de ces réservoirs une forme autant que possible régulièrement sphérique; le tube qui terminait inférieurement les piézomètres débouchait dans la portion sphérique du réservoir par une petite ouverture. Pour déterminer le volume des réservoirs, j'ai soufflé un petit robinet en verre au tube inférieur; puis j'ai rempli les réservoirs de mercure, à une température déterminée, jusqu'à une faible hauteur dans les tubes manométriques; après quoi j'ai laissé le mercure s'écouler jusqu'à l'orifice du tube inférieur dans le réservoir, et j'ai pesé cette quantité de mercure. J'ai déduit de là le volume de chaque réservoir, depuis le zéro de la graduation jusqu'à l'orifice du tube inférieur.

Tous les résultats du calibrage furent réduits à une même température (12° C.), et réunis en un tableau. Mais, comme les expériences furent faites à des températures différentes, variant entre 15° et 32°, il fallait tenir compte de la dilatation du verre; j'ai donc ajouté à ce tableau un autre donnant la variation des volumes avec la température, en prenant comme coefficient de dilatation cubique 0,000024.

Il fallait tenir compte aussi de l'influence qu'une dilatation des piézomètres, sous l'influence de la pression intérieure, pourrait avoir sur les volumes ainsi déterminés. A cet effet j'ai fait usage de la formule suivante pour un cylindre très long:

$$\frac{\partial V}{V} = \alpha \, \frac{R_1^{\,2} + \frac{8}{3} R_2^{\,2}}{R_2^{\,2} - R_1^{\,2}} \, P,$$

où V représente le volume intérieur, P la pression intérieure (la pression extérieure étant négligée), R_1 et R_2 les rayons interne et externe, α le coefficient de compressibilité linéaire du verre $= \pm\, 17.10^{-7}$ par atm. Si nous représentons par s_1 et s_2 les deux sections interne et externe, cette formule devient

$$\frac{\delta V}{V} = 17.10^{-7} \frac{s_1 + \frac{8}{3} s_2}{s_2 - s_1} P.$$

On obtient un degré de précision suffisant en négligeant s_1 par rapport à s_2, et la formule devient ainsi

$$\frac{\delta V}{V} = 0{,}0000045\, P,$$

ce qui donne, pour les pressions considérées (30—120 atm.), une correction à peine sensible.

La mesure des pressions.

J'ai comparé la compressibilité des mélanges avec celle de l'hydrogène pur. A cet effet, j'ai raccordé l'appareil pour la mesure des volumes à un appareil semblable, contenant de l'hydrogène pur. Ce *manomètre à hydrogène* consistait en un piézomètre long de 1 m. à peu près, pourvu sur presque toute sa longueur d'une échelle gravée, divisée en millimètres. La section interne était d'environ 0,0060 cm^2. et le réservoir avait une capacité d'environ 20 cm^3., tout comme pour le premier tube d'épreuve; d'ailleurs le calibrage fut effectué de la même façon.

Les deux réservoirs en acier (capacité $\pm$ 300 cm^3.) dans lesquels les piézomètres étaient serrés, étaient remplis pour une moitié à peu près de mercure et pour le reste de glycérine, qui transmettait la pression exercée par la pompe. Les deux réservoirs communiquaient inférieurement par un tube d'acier rempli de mercure, et supérieurement par un tube en cuivre avec tubulure en T pour le raccordement avec la pompe.

Par la communication inférieure des réservoirs, introduite dans les

recherches de M. HARTMAN (voir pl. IX, fig. 1), on évite une différence de niveau du mercure dans ces deux vases, différence dont il faudrait tenir compte dans la mesure des pressions, et qu'il serait pourtant difficile de déterminer avec précision. Il restait ainsi uniquement à tenir compte de la différence de pression hydrostatique, résultant d'une différence de hauteur du ménisque mercuriel dans les piézomètres, et de la différence de dépression capillaire, résultant de l'inégalité de section de ces tubes. Une expérience faite dans le but de déterminer cette dépression m'apprit qu'elle n'atteignait que 7 mm. environ pour le piézomètre le plus large, une correction négligeable d'ailleurs parce qu'elle est plus petite que l'erreur probable dans la mesure des pressions. Quant aux actions capillaires des gaz, elles sont bien trop faibles pour avoir une influence sensible.

J'ai déduit les pressions des volumes occupés par la quantité connue d'hydrogène introduite dans le manomètre. J'ai fait usage à cet effet des observations de M. AMAGAT [1]) relatives à la compressibilité de ce gaz; entre 0° et 100° et jusqu'à 200 atm. on peut les représenter, avec une assez grande approximation, par la formule

$$p\,(v - 0{,}000690) = 0{,}99931 + 0{,}00370\ t.$$

Comme entretemps l'installation pour la mesure des pressions par des manomètres ouverts venait d'être achevée au laboratoire de physique [2]), les indications de mon manomètre à hydrogène ont pu être comparées avec celles de ces manomètres ouverts. A cet effet le piézomètre contenant le mélange fut remplacé par un petit tube ouvert, serré de la même manière dans le bloc d'acier, et dont l'extrémité libre fut raccordée par un tube capillaire en acier à un long tube en cuivre, allant de mon laboratoire à la salle où sont installés les manomètres étalons.

Sous l'action de la pompe de compression le mercure était refoulé jusque dans le tube de raccord en verre; en tenant compte de la différence de hauteur du mercure dans ce tube et dans le manomètre à hydrogène, il était donc possible de réduire à ce dernier la pression indiquée par les manomètres ouverts.

Toutes les indications du manomètre furent réduites à 18° avant d'appliquer la formule précédente au calcul des pressions. Cette réduction à 18° s'effectua au moyen de la formule:

[1]) *Annales de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXIX.

[2]) Voir *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 44.

$$v_t = v_{18^\circ} + \frac{dv}{dt}(t - 18),$$

où $\frac{dv}{dt} = \frac{0,00370}{p}$. Or soient V le volume observé et V_0 le volume normal, alors $v = \frac{V}{V_0}$, de sorte qu'une élévation de température de 1° entraîne une augmentation de volume $dV_1 = V_0 \frac{dv}{dt}$. Et si nous représentons par s la section du tube à l'endroit où se trouve le ménisque, il y correspond un déplacement du ménisque $-\frac{V_0}{s}\frac{dv}{dt}$, le signe négatif exprimant que le déplacement est un abaissement. Si nous exprimons ce déplacement en centimètres, $dh_1 = \frac{V_0}{s}\frac{dv}{dt}(t - 18)$ est la correction à apporter à la lecture de la graduation, pour trouver la situation du ménisque à 18°. J'ai fait un tableau de cette correction.

J'ai fait également un tableau des corrections à apporter en vertu de la différence de pression hydrostatique entre le piézomètre et le manomètre, provenant de la différence de hauteur Δh des ménisques dans ces deux tubes. Pour déterminer cette correction on a à se demander quelle situation prendrait le ménisque dans le manomètre, si l'on déplaçait ce tube verticalement jusqu'à ce que le ménisque fût placé dans un même plan horizontal que celui du ménisque du piézomètre. En première approximation, une augmentation de pression de 1 atm. produit un changement de volume $\frac{dv}{dp} = -\frac{1,0666}{p^2}$ à 18°, de sorte que $dV_2 = V_0 \frac{dv}{dp}$ est la variation absolue du volume d'hydrogène dans le manomètre; il y correspond une correction $dh_2 = \frac{V_0}{s}\frac{dv}{dp}\frac{\Delta h}{76}$, dont j'ai également dressé un tableau.

Comme le tableau de calibrage du manomètre se rapportait à 12° C. et à une pression interne de 1 atm., le volume ainsi déterminé dut encore subir deux corrections, dont j'ai déjà parlé à propos de la mesure des volumes dans le piézomètre.

La mesure des températures.

Pour obtenir des températures convenables, comprises entre la température ambiante et une autre un peu plus élevée que la température critique de l'anhydride carbonique, j'ai fait usage d'une installation dont M. VAN ELDIK [1]) s'était servi avant moi et que M. HARTMAN [2]) a également employée. J'obtenais avec cette installation des températures bien constantes en chauffant par deux becs, dont l'un portait le bain à une température un peu plus basse que la température désirée, tandis que l'autre était régi par un thermo-régulateur. On pouvait installer ce dernier sur telle température que l'on voulait; le tube de réglage, que l'on pouvait relever ou abaisser, portait une graduation en millimètres; un déplacement de 1 mm. correspondait à un changement de température de 0°,2.

Le piézomètre était entouré d'un double manchon en verre, formé par deux cylindres bien centrés; le cylindre intérieur était rempli d'eau en repos, tandis que dans l'espace annulaire compris entre les deux circulait l'eau provenant du bain. L'eau chauffée y entrait par le haut et s'écoulait par en-dessous, chauffant ainsi progressivement l'eau du cylindre intérieur, qui finissait par atteindre une température constante, où l'on ne retrouvait plus pour ainsi dire les légères variations qui pouvaient subsister dans la température de l'eau de la circulation. Des thermomètres, placés à diverses hauteurs dans le cylindre intérieur, indiquaient la température à divers niveaux; quand cette température avait une tendance à devenir plus élevée dans la partie supérieure que dans la partie inférieure, il suffisait d'agiter l'eau du manchon intérieur, en y lançant un courant d'air, pour rétablir l'équilibre.

Le manomètre à hydrogène était également entouré d'un manchon à eau, mais sans circulation, de sorte que ce bain prenait la température de l'enceinte. Cette température allait chaque jour régulièrement en croissant jusque dans l'après-midi, pour s'abaisser ensuite; vu la hauteur de l'appareil, il était donc absolument nécessaire de veiller à ce que, par un retard dans l'établissement de l'équilibre, le bain ne fût pas un peu plus chaud en haut qu'en bas; voilà pourquoi j'agitais continuelle-

[1]) Dissertation, Leyden, 1898.

[2]) Voir chap. III, p. 391.

ment cette eau pendant l'observation, en y lançant un courant d'air au moyen d'une petite pompe de compression.

J'ai lu les températures sur de petits thermomètres de GEISSLER, divisés en 0°,1, permettant de faire les lectures avec une précision de 0,05°. Je les ai comparés de temps en temps avec des thermomètres étalons, vérifiés par la Physikalisch-Technische Reichsanstalt à Berlin.

La préparation des mélanges.

L'hydrogène a été préparé par voie électrolytique, au moyen de l'appareil dont M. le Prof. KAMERLINGH ONNES se sert, au laboratoire de physique de Leyden, pour le remplissage des thermomètres à hydrogène, destinés à la mesure de températures très basses [1]).

L'anhydride carbonique fut obtenu en soumettant à une distillation le liquide du commerce, suivant la méthode décrite par M. KUENEN dans sa dissertation [2]), et appliquée régulièrement depuis au laboratoire de physique.

Quelques expériences faites pour comparer la compressibilité de ces deux gaz étaient d'accord avec les observations de M. AMAGAT.

L'appareil dont je me suis servi pour préparer les mélanges de ces gaz était en substance le même que celui dont M. KUENEN a fait usage, dans ses recherches sur les mélanges d'anhydride carbonique et de chlorure de méthyle. La fig. 13 en donne la représentation schématique.

Il consiste essentiellement en deux réservoirs E et B, d'une capacité de 300 cm^3. à peu près; le premier E sert à isoler une quantité déterminée de chacun des deux gaz, et ces quantités sont ensuite réunies dans B pour y être mélangées. En haut les deux réservoirs sont munis de robinets à trois voies d et e; en bas ils communiquent avec un réservoir à mercure, par les robinets f et g et le tube en caoutchouc y. Le tube réservoir E fut enveloppé d'ouate afin que la température n'y pût subir de rapides variations; cette température était donnée par un thermomètre appliqué contre le réservoir et enfermé lui-même dans l'enveloppe.

Pour préparer un mélange je remplissais successivement le même

[1]) Voir *Versl. Kon. Akad. Amsterdam*, 30 mai 1896; *Comm. phys. lab. Leiden*, n°. 27.

[2]) *loc. cit.*

réservoir E de quantités convenables des deux gaz, dont je lisais les pressions sur le manomètre D; ce dernier communiquait avec E par

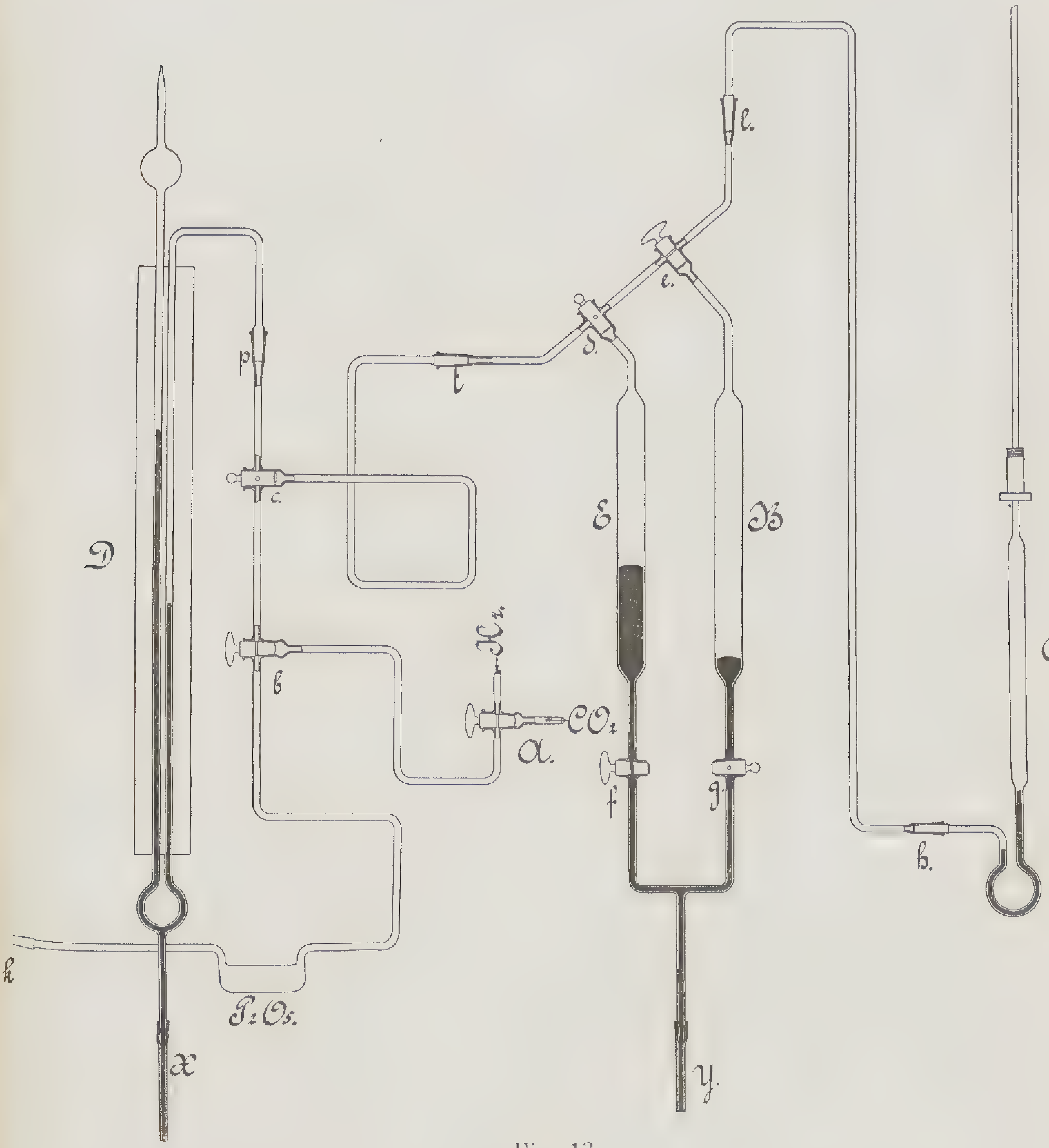


Fig. 13.

un robinet à trois voies c. En donnant aux robinets d et e une position convenable, et en refoulant le mercure dans E jusqu'à ce qu'il se

déversait par *e* dans *B*, je faisais passer le gaz de *E* dans *B*. J'ai donné au tube de communication *de* une position oblique, pour empêcher qu'il n'y restât une petite quantité de gaz pendant cette opération. Sous les basses pressions auxquelles j'effectuais le mélange, les lois de MARIOTTE, GAY-LUSSAC et AVOGADRO sont applicables en première approximation; le rapport des deux pressions indiquées par le manomètre *D*, réduites à la même température, est donc sensiblement égal au rapport des quantités moléculaires des gaz mélangés. Une détermination exacte de la capacité du réservoir *E* était donc inutile. Mais, comme les écarts aux lois des gaz parfaits ne sont pas négligeables, même aux basses pressions, il était nécessaire de corriger de ce chef les compositions des mélanges (voir p. 416).

Le robinet à trois voies *a* relie l'appareil de mélange soit avec l'appareil producteur d'hydrogène, soit avec un petit réservoir en cuivre contenant la provision d'anhydride carbonique. Par le robinet à trois voies *b* l'appareil de mélange peut être relié avec une machine pneumatique à mercure. Avant de préparer un mélange, je faisais le vide dans tout l'appareil; un petit tube à pentoxyde de phosphore éliminait d'ailleurs toute trace d'humidité.

Le manomètre *D* consiste en un tube en U dont les branches, larges intérieurement de 5 mm. environ, sont parallèles et appliquées contre une règle en verre, où est gravée, sur une longueur de 80 cm., une graduation en millimètres. Cette graduation fut vérifiée au cathétomètre. L'une des branches du manomètre est fermée et porte un petit ballon, servant à augmenter la capacité de l'espace vide sans allonger démésurément cette branche. Le manomètre communique par un tube en caoutchouc *x* avec un réservoir à mercure, pouvant être élevé ou abaissé pour porter le mercure dans le manomètre à la hauteur voulue. Pour faire le vide dans le manomètre j'abaisse ce réservoir au point que le mercure descend jusque dans le tube *x* et que les deux branches du manomètre communiquent; alors je fais le vide, tout en chauffant les tubes, à un degré aussi avancé que possible. Quand, après cette opération, je relevais le réservoir à mercure pour laisser refluer le mercure dans le manomètre, je constatais que ce liquide se trouvait exactement à la même hauteur dans les deux branches. Chaque fois qu'en préparant un nouveau mélange je faisais le vide dans la branche ouverte, j'examinais si cette condition était encore rigoureusement remplie.

Les pressions étaient observées à l'œil nu et lues avec une précision

de 0,1 mm. sur l'échelle graduée; une plaque de verre étamée, placée derrière l'échelle, servait à éviter des erreurs de parallaxe.

Dans cet appareil tous les raccords étaient en verre, comme c'est l'habitude dans les appareils employés au laboratoire de physique. Comme il était cependant avantageux que les diverses parties en pussent être aisément séparées pour être nettoyées le cas échéant, les raccords n'étaient pas établis par soudure, mais par l'intermédiaire de pièces rodées (k, p, t, l, h), enduites d'une mince couche de graisse et maintenues par de petits ressorts, agissant sur des coussinets en bois qui enserraient le verre. Une courbure répétée à angle droit des tubes de raccord rendait d'ailleurs le système suffisamment déformable.

J'abandonnais le mélange à lui-même dans le réservoir E pendant une journée au moins, après quoi on pouvait admettre en toute sécurité que par diffusion le mélange était devenu parfaitement homogène; bien souvent d'ailleurs j'ai activé le processus du mélange en faisant passer le gaz à diverses reprises de l'un des réservoirs dans l'autre. Finalement je remplissais du mélange le tube d'épreuve C, qui était couché horizontalement sur une table, et était relié à l'appareil de mélange par une pièce rodée h; dans le réservoir de ce tube j'avais préalablement introduit une quantité déterminée de mercure. Le réservoir de C était enveloppé d'ouate et sa température était indiquée par un thermomètre. En refoulant le mercure dans B je donnais au gaz dans C une pression de 760 mm. environ, que je mesurais exactement au moyen du manomètre D.

Après avoir abandonné le tube à lui-même pendant quelque temps, pour permettre à l'équilibre de s'établir, je lisais la température et la pression et je redressais enfin le tube par une rotation autour du joint h; le mercure contenu dans C coulait alors dans le tube de raccord et isolait ainsi parfaitement le gaz dans le tube d'épreuve. C'est en vue de cette opération que j'avais donné à la base du réservoir de C la forme que j'ai mentionnée plus haut. Au moment où, lors du redressement du tube, le mercure bouche la petite ouverture du tube de raccord, le volume du réservoir est encore toujours le volume mesuré, diminué évidemment du volume du mercure, et la pression aussi est encore celle indiquée par le manomètre. Ce qui arrive après obturation de l'ouverture et pendant l'écoulement du mercure dans le tube de raccord est évidemment sans influence sur les résultats des observations.

Une fois que le tube est redressé, le raccord h peut être rompu; le

tube recourbé fut alors coupé sous le mercure et plongé dans une petite cuvette contenant le même liquide. De cette façon le mélange contenu dans le tube d'épreuve était complètement séparé de l'air ambiant, et ce tube pouvait être conservé librement dans le laboratoire, sans qu'il fût nécessaire de le fixer immédiatement dans le cylindre de compression.

J'ai préparé de cette façon 8 mélanges, contenant environ 5, 10, 20, 35, 50, 65, 80 et 90 molécules-grammes d'hydrogène sur 100. Pour les obtenir, je remplissais le réservoir E de quantités telles des deux composantes que la somme des pressions fût à peu près 1 atm. [1]); la pression partielle de l'hydrogène, exprimée en atm., était donc sensiblement égale à la proportion moléculaire de ce gaz.

Pour un calcul exact il fallait tenir compte des écarts des lois des gaz parfaits, spécialement de la loi d'AVOGADRO. Soient p_1 et p_2 les pressions exercées par les quantités d'hydrogène et d'anhydride carbonique quand elles remplissent séparément le même réservoir E, à la même température. Ces pressions ne sont pas rigoureusement proportionnelles aux quantités moléculaires Pour trouver des grandeurs proportionnelles aux quantités moléculaires, je supposerai que les causes produisant les écarts aux lois des gaz parfaits disparaissent; si le volume n'a pas changé, les nouvelles pressions sont les grandeurs cherchées. Si nous représentons par p la pression réellement exercée par le gaz et par p' la pression théorique correspondant au même volume v, nous pouvons écrire, en faisant usage de l'équation d'état de VAN DER WAALS:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = p'v,$$

et si nous posons $p' = p\,(1 + e)$ nous trouvons, en première approximation, pour de très grands volumes

$$e = \frac{a - b\,(1 + \alpha t)}{(1 + \alpha t)^2}\,p, \quad ^{2})$$

où il est du reste permis de remplacer p par x (ou $1 - x$).

---

[1]) La différence de niveau au manomètre D étant mesurée à 0,1 mm. près, les compositions étaient connues avec 3 décimales exactes; la quatrième n'est qu'approximative.

[2]) Dans l'original j'ai pris pour l'hydrogène $e = -0{,}000690\,p_1$, conformément à la formule employée plus haut (p. 409), et pour l'anhydride carbonique

L'unité de volume.

Pour faciliter la comparaison des résultats obtenus avec les divers mélanges, il était recommandable de prendre, pour chaque mélange, une unité de volume particulière, choisie de telle façon que des volumes égaux de mélanges différents contiennent le même nombre de molécules, quand les volumes occupés par les quantités employées ont même mesure. Il était donc naturel de prendre comme unité de volume pour chaque mélange le volume qu'occuperait la quantité employée à 0° C. et sous une pression d'une atmosphère, si elle suivait la loi des gaz parfaits; c'est ce qui a été appelé au chap. I, p. 359, le *volume normal théorique.*

Partons encore une fois de l'équation d'état de VAN DER WAALS; si nous représentons par v' le volume que la quantité considérée de matière occuperait, à la même température absolue T et sous la même pression p, si elle obéissait parfaitement aux lois des gaz parfaits [1]), nous avons $pv' = RT$, de sorte que nous pouvons écrire:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = pv'.$$

Posons pour les grands volumes $v' = v(1 + \varepsilon)$; ε est alors un terme de correction qui dépend de p et v. Pour $v = 1$ et $p = 1$, $v' = 1 + \varepsilon_1$, ε_1 étant la valeur que ε prend on y substitue aussi $p = 1$ et $v = 1$. Si dans l'équation d'état on a pris comme unité de volume le volume normal, $1 + \varepsilon_1$ représente le facteur par lequel ce volume normal doit être multiplié pour que l'on obtienne le volume normal théorique. Or, si dans l'équation précédente on pose $p = 1$ et $v = 1$, on trouve

$$1 + \varepsilon_1 = (1 + a)(1 - b).$$

$e = 0{,}0053\,p_2$, ainsi qu'il résulte des densités de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique déterminées par REGNAULT. J'ai refait les calculs en prenant pour l'hydrogène $a = 0{,}00033$ et $b = 0{,}00093$, d'après M. SCHALKWIJK (Dissertation, Leyden, 1902), et pour l'anhydride carbonique $a = 0{,}0165$ et $b = 0{,}0095$, comme il résulte des développements en série de M. KAMERLINGH ONNES; mais la différence n'affectait que la 4me décimale, qui est incertaine.

[1]) Voir VAN DER WAALS, Continuität II, p. 66

Tel est donc le facteur qui (ou plutôt dont l'inverse) fait connaître l'écart à la loi d'AVOGADRO de la substance considérée, sous les conditions normales.

On voit que le volume normal théorique sera plus grand ou plus petit que le volume à 0° C. et 1 atm. suivant que a est plus grand que b, ou inversement. L'hydrogène est un exemple du deuxième cas, l'anhydride carbonique un exemple du premier. D'après la formule pour la compressibilité de l'hydrogène, que j'ai employée plus haut, on aurait pour ce gaz $1 + \varepsilon_1 = 0{,}99931$, et j'ai déduit directement de la comparaison des densités de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique, déterminées par REGNAULT, que pour le second gaz $1 + \varepsilon_1 = 1{,}0053$ [1]).

Je reviendrai plus tard sur la façon dont, d'après mes observations, les mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène s'écartent de la loi d'AVOGADRO. Une connaissance au moins approchée de cet écart était nécessaire a priori pour le calcul de l'unité de volume pour chaque mélange, quitte à corriger encore ce volume en faisant usage des résultats des observations. A défaut de données expérimentales, je n'aurais évidemment pu faire autre chose qu'admettre une variation du facteur $1 + \varepsilon_1$ linéaire avec x. Mais une observation de M. BRAUN [2]) m'a donné à ce sujet quelque information. Cet auteur a trouvé que, quand on mélange deux volumes égaux d'hydrogène et d'anhydride carbonique, sous une pression de ± 71 cm. de mercure, la pression augmente de 0,97 mm., soit 0,0014. D'une façon approximative nous pouvons donc admettre que, si l'on prend deux volumes égaux d'hydrogène et d'anhydride carbonique à 0° et 1 atm., le mélange occupe un volume double sous une pression de 1,0014 atm. Si nous représentons par n le nombre des molécules contenues dans 1 cm^3. d'un gaz parfait à 0° et 1 atm., de sorte que 1 cm^3. d'hydrogène en contiendrait, dans les mêmes conditions, $0{,}99931\, n$ et l'anhydride carbonique $1{,}0053\, n$, d'après les nombres donnés plus haut, nous trouvons que 1 cm^3. du mélange à volumes égaux contiendrait $\dfrac{1{,}0023\, n}{1{,}0014} = 1{,}0009\, n$ molécules à 0° et 1 atm. Il résulte donc de là que la densité normale d'un pareil mélange est plus

[1]) Avec les valeurs de a et b donneés dans la note de la page précédente, on trouve pour l'hydrogène $1 + \varepsilon_1 = 0{,}99940$ et pour l'anhydride carbonique $1 + \varepsilon_1 = 1{,}0070$. La modification introduite par là dans la mesure des volumes de ce dernier gaz est assez considérable

[2]) *Wied. Ann.*, 34, 948, 1888.

élevée de 0,0009 que la densité théorique, ce qui fait qu'il faut multiplier par 1,0009 le volume normal réél pour trouver le volume normal théorique.

Nous trouvons ainsi que, si x représente le rapport du nombre de molécules d'hydrogène dans le mélange au nombre total de molécules, le facteur représentant l'écart à la loi d'Avogadro dans les conditions normales est

$$\begin{array}{lll} 1 + \varepsilon_1 = 1{,}0053 & \text{pour} & x = 0 \\ 1{,}0009 & \text{,,} & x = {}^1/_2 \\ 0{,}99931 & \text{,,} & x = 1. \end{array}$$

Pour les mélanges intermédiaires je pouvais certainement me contenter d'une formule parabolique; je suis arrivé ainsi à la formule:

$$(1 + \varepsilon_1)_x = 0{,}99931 + 0{,}0060\,(1 - x)^2,$$

d'après laquelle l'influence de l'addition de petites quantités d'anhydride carbonique à l'hydrogène ne serait que du second ordre, une circonstance sur laquelle je reviendrai dans la suite [1]).

Pour réduire à 0° C. le volume occupé par le mélange dans le tube d'épreuve, il fallait évidemment faire usage, pour chaque mélange, d'un coefficient de dilatation particulier. Comme je ne savais rien a

[1]) En partant d'autres valeurs du facteur $1 + \varepsilon_1$ pour les composantes, déduites d'autres données, j'ai trouvé:

$$(1 + \varepsilon_1)\,x = 0{,}99950 + 0{,}00136\,(1 - x) + 0{,}00560\,(1 - x)^2,$$

une formule dont M. van der Waals a montré (Continuität, II, p. 80) qu'elle s'accorde mieux avec mes propres expériences que la précédente, dont j'ai fait usage. Et si je me sers des valeurs données dans la note de la page 417, j'obtiens:

$$(1 + \varepsilon_1)\,x = 0{,}99940 + 0{,}0020\,(1 - x) + 0{,}0056\,(1 - x)^2.$$

Cette troisième formule s'écarte moins de la seconde formule que la première, et s'accorde encore mieux que la seconde avec mes observations. Elle est fort bien d'accord avec la formule par laquelle j'exprimerai plus loin l'ecart des mélanges à la loi d'Avogadro, d'après mes observations. Il eût été logique de refaire les calculs en me basant sur cette formule, mais j'ai cru que cette opération était infructueuse, non que la correction fût négligeable, mais parce que la différence tient surtout à l'incertitude de l'écart de l'anhydride carbonique à la loi d'Avogadro. On voit donc combien sont encore nécessaires des observations précises avec des gaz absolument purs, pour l'extension de nos connaissances relatives aux lois que régissent leurs mélanges. (De nouvelles déterminations de la compressibilité de l'anhydride carbonique pur ont été faites depuis par M. Keesom; voir chap. V).

priori de ce coefficient de dilatation, j'aurais pu faire usage, en première approximation, d'une formule exprimant une variation linéaire de ce coefficient, depuis la valeur 0,00366 pour l'hydrogène, jusqu'à la valeur 0,00371 pour l'anhydride carbonique. Mais guidé par cette découverte, que le changement introduit par le remplacement de quelques molécules d'hydrogène pur par de l'anhydride carbonique est peu important, voire même nul, j'ai préféré me servir d'une formule parabolique exprimant cette particularité, et j'ai posé

$$\alpha_p = 0{,}00366 + 0{,}00005\,(1 - x)^2$$ [1].

Puisque la pression du gaz introduit dans le tube d'épreuve était observée sur un manomètre à mercure, fixé sur une échelle en verre, les lectures devaient être réduites à 0° C.; j'ai fait usage du coefficient de dilatation 0,000173, différence entre le coefficient de dilatation absolu du mercure: 0,000181, et le coefficient de dilatation linéaire du verre: 0,000008. La hauteur manométrique ainsi obtenue devait, pour être exprimée en atm., encore être réduite à une latitude de 45°, ce que j'ai fait en multipliant cette hauteur par $\frac{981{,}2}{980{,}6} = 1{,}0006$; 981,2 étant l'accélération de la pesanteur à Leyden, et 980,6 la même grandeur à 45° de latitude.

Enfin le volume occupé par le gaz dans le tube d'épreuve devait encore être réduit à 1 atm. Pour cette réduction j'ai pu me servir de la loi de MARIOTTE, parce que la pression différait peu d'une atm. En effet, l'équation d'état de VAN DER WAALS peut s'écrire par approximation $pv - pb + \frac{a}{v} = \text{Cte.}$; si v_1 est le volume sous 1 atm., $v_1 = pv - (p-1)\,b + a\left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_1}\right)$; et comme $p - 1$ a une petite valeur les deux termes correctifs peuvent être négligés.

[1]) Ici encore il était à prévoir que la vérité serait entre les deux (on verra plus loin, p. 440, qu'il en est ainsi en effet); mais, comme le plus grand écart entre la formule employée et celle qui exprimerait une variation linéaire de α_p, correspondant à $x = \frac{1}{2}$, ne donnerait qu'une erreur de $^1/_{4000}$ au maximum, quand la réduction s'effectue de 20° à 0°, l'erreur possible peut être considérée comme négligeable.

3. Les résultats des observations.

Les isothermes.

Les tableaux suivants 1 à 8 contiennent les résultats de mes déterminations d'isothermes. Les volumes en caractères cursifs sont ceux pour lesquels le mélange se séparait en deux phases.

Le diagramme p-v-t.

J'ai représenté sur la planche X, fig. 1, l'allure des isothermes du mélange $x = 0{,}0495$ [1]. La séparation en deux phases s'observait à des températures inférieures à 27°,50; à des températures plus élevées le mélange restait toujours homogène: 27°,50 est donc la température du point de contact critique pour ce mélange. Les isothermes de 15°,30 et 21°,50 présentent nettement une discontinuité dans leur allure, résultant de la séparation du mélange en deux phases.

Dans ce diagramme j'ai réuni par une courbe les points où la condensation commence ou finit; j'ai tracé ainsi la courbe limite, séparant le domaine où coexistent deux phases de celui où n'existe qu'une seule phase.

Ce diagramme est parfaitement d'accord avec la représentation schématique donnée par M. Kuenen [2]. Pendant la condensation, la pression ne reste pas constante, mais augmente continuellement, d'abord assez lentement et enfin très rapidement; il résulte de là qu'au point de contact critique, représenté par tp, la tangente commune à l'isotherme critique et à la courbe limite n'est pas parallèle à l'axe des v, comme c'est le cas pour une substance simple.

Dans la représentation schématique de M. Kuenen, ce point de contact critique est situé sur la portion de la courbe limite qui est convexe vers le haut; nous voyons ici que ce point peut tomber aussi sur la portion concave. A des volumes plus petits encore la courbe limite doit

[1] Comme ce diagramme a été construit avant que toutes les réductions pour le calcul des volumes et des pressions furent achevées, les unités au moyen desquelles les volumes et les pressions y sont exprimées sont en quelque sorte arbitraires. Pour exprimer les valeurs réelles, les abscisses devraient être multipliées par 1,1207 et les ordonnées par 0,99.

[2] *Zeitschr. f. physik. Chem.*, 24, 672, 1897. Voir aussi Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, Bd. IV du Handbuch der Angewandten Physikalischen Chemie du Dr. Georg Bredig, p. 75.

Tableau 1.

$x = 0,0495.$

Temp.	Volume.	Pression.	Temp.	Volume.	Pression.	Temp.	Volume.	Pression.
15°,30	0,02749	31,41	26°,80	0,006480	79,30	27,30	0,004063	92,15
	2471	34,19	(suite)	06050	80,95	(suite)	03750	95,10
	2074	39,12		*05704*	82,35		03390	100,6
	1688	45,08		*05330*	83,90		02995	111,8
	1302	52,75		*04197*	90,25	27°,50	06480	79,95
	1187	55,35		*04163*	90,55		06095	81,55
	1152	56,25		*04028*	91,55		05710	83,20
	1110	57,20		*03979*	92,05		05540	83,90
	1074	57,55		*03950*	92,25		05380	84,60
	09180	59,25		03403	99,05		04975	86,60
	07240	62.15		03013	109,4		04645	88,45
	05275	67,75	27°,10	05710	82,70		04573	88,95
	03539	80,55		*05345*	84,20		04445	89,60
	02543	102,9		*04205*	90,65		04410	89,80
	02500	108,1	(p. pl.)	*04063*	91,85		04396	89,95
	02471	111,3		04028	92,20		04297	90,55
	02428	117,0		03992	92,45		04255	90,85
21°,50	2071	40,63		03963	92,60	27°,90	04573	89,35
	1880	43,56		03928	93,00		04184	92,05
	1691	46,97		03915	93,20		03788	96,00
	1495	50,90		03716	95,10		03319	103,4
	1302	55,45	27°,30	2079	41,87		03051	111,2
	1112	60,40		1688	48,78		02952	115,5
	09190	65,95		1305	57,80	32°,10	2074	42,98
	08450	68,00		09190	69,85		1880	46,36
	07240	70,30		06470	79,80		1686	50,25
	05285	76,00		06120	81,25		1494	54,65
	03629	88,00		05700	83,05		1302	59,90
	02832	102,9		*05330*	84,55		1106	66,05
	02782	105,2		*04946*	86,50		09190	72,95
	02732	107,7		*04523*	88,95		07235	81,35
	02675	112,6		04255	90,55		05310	90,90
	02612	118,4		04219	90,85		04190	99,40
26°,80	09125	69,80		04197	91,05		03377	111,9
	07220	76,60		04105	91,65			

Tableau 2.

$x = 0,0995.$

Temp.	Volume.	Pression.	Temp.	Volume.	Pression.	Temp.	Volume.	Pression.
16°,90	0,02774	32,24	22°,80	0,007185	81,60	25°.00	0,003974	110,8
	2490	35,25	(suite)	*06495*	85,05	25°,45	06685	86,85
	2199	38,90		*05955*	87,80		06070	90,50
	2066	40,80		*05325*	91,95		04918	99,45
	1874	43,91		*05260*	92,45		04580	102,9
	1683	47,51		*04171*	104,1		04196	108,2
	1490	51,65		*03612*	114,6		03776	115,3
	1296	56,60	24°,20	09145	73,45	26°,05	2069	42,82
	1106	62,25		07245	82,50		1873	46,27
	1067	63,50		06700	85,40		1685	50,20
	1029	64,85		06470	86,65		1486	54,90
	09940	66,00		*06120*	88,60		1300	60,25
	09565	67,30		*05685*	91,60		1107	66,85
	09145	68,30		*05270*	94,30		09185	74,50
	08800	69,10		*04902*	97,45		07240	84,20
	08360	70,25		*04566*	101,1		05300	96,90
	07990	71,35		*04171*	106,3		04566	103,9
	07165	74,00		*03904*	110,8		03806	115,8
	05240	84,20		*03821*	112,2	32°,30	2052	44,58
	03551	106,9	(p. pl.)	*03738*	114,2		1870	47,93
	03284	113,6	25°,00	07260	83,25		1675	52,20
22°,80	2061	42,20		06685	86,40		1479	57,15
	1877	45,40		06090	89,95		1297	62,85
	1683	49,26		05700	92,60		1109	69,95
	1480	52,90		*05330*	95,35		09145	78,60
	1293	1		*04948*	98,45		07220	89,70
	1110	6 15		*04551*	102,5		05255	105,4
	09145	72,55		*04376*	104,7		04249	118,1

Tableau 3.

$x = 0{,}1990.$

Temp.	Volume.	Pression.	Temp.	Volume.	Pression.	Temp.	Volume.	Pression.
15°,35	0,02960	31,34	15°,35 (suite)	*0,005180*	105,9	22°,80 (suite)	0,01316	63,20
	2700	33,84		*04552*	117,4		1082	72,85
	2423	37,27	20°,90	07810	89,15		09025	82,45
	2142	41,26		07465	91,75		07115	96,05
	2031	43,03		07105	94,55		05255	116,0
	1844	46,58		06735	97,70		05140	117,6
	1653	50,75		*06335*	101,5		05070	118,8
	1461	55,70		*05965*	105,1		04965	120,6
	1276	61,55		*05575*	109,6	31°,80	2018	47,00
	1090	68,90		*05210*	114,2		1838	50,90
	1051	70,55	22°,20	06715	99,05		1651	55,50
	1016	72,10		06340	102,5		1465	61,15
	09745	73,95		*05965*	106,4		1275	68,20
	09385	75,80		*05585*	110,9		1090	77,00
	09020	77,75		*05243*	115,4		09020	88,10
	08605	79,75	22°,80	2030	44,79		07105	104,1
	08275	81,40		1833	48,78		05965	117,1
	07860	83,60		1651	53,00			
	07125	88,20		1461	58,35			

Tableau 4.

$x = 0{,}3530.$

Volume	p 16°,00	p 31°,60	Volume	p 16°,00	p 31°,60	Volume	p 16°,00	p 31°,60
0,02810	34,44	36,85	0,01869	49,70	53,45	0,01067	80,30	87,25
2585	37,17	39,80	1724	53,35	57,40	09255	89,90	98,30
2442	39,15	41,96	1587	57,35	61,80	07940	101,6	112,0
2299	41,38	44,38	1480	60,90	65,75	06510	115,3	
2159	43,77	46,95	1340	66,35	71,75			
2014	46,54	49,99	1207	72,40	78,45			

Tableau 5.

$x = 0{,}4995.$

Volume	p 18°,00	p 32°,00	Volume	p 18°,00	p 32°,00	Volume	p 18°,00	p 32°,00
0,03168	32,11	33,84	0,02206	45,34	47,97	0,01323	73,05	77,65
2975	34,09	35,95	2045	48,71	51,55	1172	81,85	87,10
2825	35,78	37,78	1889	52,35	55,50	1017	93,15	99,50
2667	37,85	39,97	1736	56,80	60,20	08694	107,3	114,9
2512	40,08	42,36	1624	60,45	64,05			
2355	42,60	45,07	1468	66,35	70,40			

Tableau 6.

$x = 0{,}6445.$

Volume	p 16°,80	p 24°,20	p 31°,90	Volume	p 16°,80	p 24°,20	p 31°,90
0,02979	34,85	35,82	36,85	0,01686	60,90	62,65	64,55
2746	37,76	38,79	39,95	1576	65,20	67,05	69,05
2600	39,90	41,00	42,13	1433	71,45	73,60	75,80
2446	42,35	43,53	44,80	1284	79,50	82,00	84,55
2294	45,10	46,34	47,88	1140	89,25	92,05	94,85
2143	48,21	49,60	51,00	09935	102,2	105,5	108,9
1989	51,90	53,35	54,95	08495	119,2		
1836	56,05	57,60	59,35				

Tableau 7.

$x = 0{,}7965.$

Volume	p 18°,30	Volume	p 18°,30	Volume	p 18°,30	Volume	p 18°,30
0,03293	32,61	0,02253	47,78	0,01484	72,95	0,009650	113,2
2999	35,81	2032	53,00	1335	81,35		
2723	39,47	1840	58,60	1212	89,65		
2474	43,49	1630	66,20	1090	100,1		

Tableau 8.

$x = 0{,}8970.$

Volume	p 17°,10	Volume	p 17°,10	Volume	p 17°,10	Volume	p 17°,10
0,03234	33,46	0,02532	42,94	0,01904	57,50	0,01336	83,15
2989	36,25	2384	45,72	1764	62,25	1173	95,20
2810	38,15	2217	49,22	1635	67,40	1028	109,5
2692	40,31	2076	52,65	1485	74,55		

présenter un point d'inflexion et revenir vers l'axe des volumes, en passant par un maximum qui correspondra probablement à une pression très élevée [1]).

A une température de 27°,10 j'ai observé que, pendant que je diminuais le volume, le ménisque liquide devenait de moins en moins distinct, et finissait par disparaître au milieu du tube, sous forme de nuée; le volume était alors 0,004063 et la pression 91,85 atm. Ce point est donc le point de plissement, représenté par *pp* sur la planche. En ce point la tangente à l'isotherme, qui ne se confond pas avec la tangente à la courbe limite, n'est pas non plus horizontale. Dans ce diagramme le point de plissement n'a d'ailleurs aucune signification géométrique.

Le point de contact critique, le point de l'isotherme critique où se produit une condensation infiniment faible de la matière, ne saurait être déduit de ces observations d'une manière très précise. Il vaut mieux le déduire du diagramme, en cherchant le point où la courbe limite et l'isotherme critique se touchent; on trouve ainsi, avec une assez grande certitude, comme éléments de ce point: $t = 27°,50$, $v = 0,0048$, $p = 87,4$.

Les observations prouvent que, dans les limites de températures considérées, la variation de pression sous volume constant est sensiblement linéaire par rapport à la température. Par là il était possible de trouver par extrapolation l'allure des isothermes dans la région instable; j'ai également représenté cette allure sur la planche. Ce n'est que pour les températures 15°,30 et 21°,50 que l'isotherme théorique diffère suffisamment de l'isotherme pratique pour ne pas se confondre avec elle sur la figure; les deux courbes s'entrecoupent en trois points, conformément à la théorie de VAN DER WAALS (voir chap. III C; voyez aussi la fig. 12*a* p. 401), et limitent ainsi deux surfaces dont l'aire doit être la même. On reconnaît à la simple inspection du diagramme que cette condition est suffisamment bien remplie; l'incertitude inhérente à l'extrapolation rend illusoire une vérification plus précise.

Tout ce que je viens de dire du mélange $x = 0,0495$ s'applique aussi aux autres mélanges, dont je n'ai pas cru nécessaire de reproduire ici les réseaux d'isothermes. Mais, comme je me suis borné à considérer

[1]) Sur la figure schématique de M. KUENEN le point de plissement est placé à gauche du maximum; il n'en est pas ainsi dans notre cas.

des températures voisines de la température critique de l'anhydride carbonique, et que je ne pouvais atteindre des pressions supérieures à 120 atm. sans courir le risque de voir succomber le plus large de mes piézomètres, l'étude des autres mélanges n'a pas été aussi complète que pour $x = 0{,}0495$. Pour le mélange $x = 0{,}0995$ j'ai pu observer encore le point de plissement: $t = 24°{,}20$, $v = 0{,}003738$, $p = 114{,}2$; comme point de contact critique je trouvai: $t = 25°{,}45$, $v = 0{,}0047$, $p = 101$. Mais pour le mélange $x = 0{,}1990$ le point de contact critique était déjà en dehors des limites de l'observation, et les autres mélanges ne se condensaient même plus aux températures et pressions considérées.

La condensation.

Pour bien faire comprendre l'allure de la condensation, j'ai mesuré pour quelques volumes le volume partiel occupé par le liquide. Les résultats de ces mesures sont donnés dans les tableaux 9 et 10. Cette allure est d'ailleurs représentée graphiquement pour le mélange $x = 0{,}0495$, dans la fig. 2 de la planche X [1]), où le volume total est porté en abscisses et le volume partiel du liquide en ordonnées.

Au-dessous de la température de plissement l'allure de la condensation est normale; la quantité de liquide augmente graduellement à mesure que le volume total diminue, de sorte qu'à la fin de la condensation tout l'espace est rempli de liquide. Aussi voit-on sur la fig. 2 de la planche X qu'au-dessous de 27°,10 les courbes de condensation s'élèvent continuellement, pour aboutir sur une ligne droite, inclinée à 45°; sur cette droite en effet le volume du liquide est égal au volume total.

Entre la température de plissement et la température de contact critique j'ai nettement pu observer la condensation rétrograde. La courbe de condensation commence par s'élever, mais retourne ensuite vers l'axe des abscisses, et cela d'autant plus rapidement que la température est plus rapprochée de la température de plissement. Pour des températures inférieures à cette dernière, mais très voisines d'elle, les courbes de condensation finissent aussi par présenter une inclinaison très forte, mais vers le haut.

Quant à la courbe de condensation de la température de plissement

---

[1]) A propos de cette fig. 2 j'ai à faire la même remarque qu'à propos de la fig. 1, notamment que les volumes doivent être multipliés par 1,1207.

Tableau 9.

Lignes de condensation. — Mélange $x = 0,0495$.

Temp.	Vol. total	Vol. liqu.	Temp.	Vol. total	Vol. liqu.	Temp.	Vol. total	Vol. liqu.
15°,30	0,01111	0,000015	26°,80	0,005700	0,000076	27°,30 (suite)	0,004573	0,000644
	1074	0056		5330	0369		4523	758
	09190	0388		4197	1522		4418	799
	07235	0875		4163	1585		4374	786
	05275	1428		4028	1798		4331	877
	03539	2093		3979	1936		4298	644
	02543	2543	27°,10	5120	0393		4318	474
21°,50	08450	0021		4524	0966		4283	438
	07285	0446	(p.d.pl.)	4063	1486		4297	383
	05285	1231	27°,30	5330	0057		4255	190
	03660	2115		4948	0376			

Tableau 10.

Lignes de condensation. — Mélange $x = 0,0995$.

Temp.	Vol. total	Vol. liqu.	Temp.	Vol. total	Vol. liqu.	Temp.	Vol. total	Vol. liqu.
16°,90	0,009145	0,000037	22°,80 (suite)	0,005325	0,000727	25°,00 (suite)	0,004580	0,000509
	8800	0122		4196	1381		4376	551
	8365	0238		3612	2014		4325	588
	7990	0322	24°,20	5310	0160		4249	589
	7165	0557		4126	1181		4238	530
	5240	1063	(p.d.pl.)	3738	1629		4171	433
	5351	1841	25°,00	5580	0037		4149	240
22°,80	6725	0080		5330	0153		4126	000
	6450	0194		4948	0352			

même, elle s'arrête brusquement en un point dont l'abscisse est 0,004063 et l'ordonnée 0,001486. On peut toutefois se figurer que la verticale passant par ce point fait aussi partie de la courbe; alors on conçoit mieux la transition de l'élévation rapide des courbes d'un côté à leur abaissement rapide de l'autre côté de la température de plissement.

On reconnaît au tableau, et les courbes le montrent encore plus clairement, que la condensation rétrograde a une allure fort asymétrique, la disparition du liquide se produisant bien plus rapidement que son apparition, et cela d'autant plus que l'on se rapproche davantage de la température de plissement [1]).

La surface de saturation.

Sur les diagrammes p-v-t, que j'ai tracés aux moyen des données des tableaux 1 à 8, j'ai lu, pour les trois mélanges $x = 0,0495$, $x = 0,0995$ et $x = 0,1990$, les volumes et les pressions au commencement et à la fin de la condensation, pour diverses températures. Ces grandeurs sont communiquées au tableau 11 (p. 431).

Ce n'est que pour le mélange $x = 0,0495$ que j'ai pu observer la fin de la condensation à des températures assez éloignées de la température du contact critique; pour le mélange $x = 0,0995$ l'augmentation de pression était telle, que déjà à des températures un peu plus basses que la température de plissement les observations ne pouvaient plus être poussées jusqu'à la fin de la condensation. Enfin, pour le mélange $x = 0,1990$ je n'ai pas pu faire d'observations du tout sur la branche liquide de la courbe limite.

La fig. 14 (p. 432) donne une représentation graphique du tableau 11; elle peut être considérée comme la projection sur le plan pt de la surface de saturation pvx. On sait que ce diagramme se compose des courbes de tension de vapeur des deux substances pures, raccordées par la courbe de plissement, et des courbes limites des divers mélanges, sous forme de boucles touchant la courbe de plissement au point de plissement du mélange correspondant. Au point de contact critique la tangente à la courbe limite est parallèle à l'axe p [2]).

Dans la fig. 14 j'ai tracé la courbe de tension de vapeur de l'anhydride carbonique pur, suivant les données de M. AMAGAT (courbe CO_2). Du

[1]) Voir VAN DER WAALS, Continuität II, p. 128.

[2]) Voyez p. ex. KUENEN, Theorie der Verdampfung etc., pp. 78 et suiv.

Tableau 11.

Courbes limites.

Temp.	Comm. condensation		Fin condensation	
	Volume	Pression	Volume	Pression
		$x = 0,0495$		
15°,30	0,01111	57,20	0,002543	102,9
21°,50	0,008545	67,90	2892	100,0
26°,80	5850	81,75	3833	93,20
27°,10 (t. d. pl.)	5625	83,00	4063	91,85
27°,30	540	84,6	427	90,5
27°,50 (t. d. c. cr.)	48	87,4	48	87,4
		$x = 0,0995$		
16°,90	0,009440	67,80		
22°,80	6890	83,20		
24°,20 (t. d. pl.)	6255	87,90	0,003738	114,2
25°,00	565	92,9	412	108,4
25°,45 (t. d. c. cr.)	47	101	47	101
		$x = 0,1990$		
15°,35	0,008795	79,10		
20°,90	6335	101,5		
22°,20	560	110,9		
±22°,8 (t. d. c. cr.)	±50	±120		

point critique (*cr. p.*) de l'anhydride carbonique partent deux courbes en trait plein, dont l'une, passant par les points de plissement (*pp*) des mélanges, est une portion de la ligne de plissement; l'autre passe par les points de contact critique. Ces deux courbes s'élèvent rapidement; comme elles doivent aboutir au point critique de l'hydrogène, il est

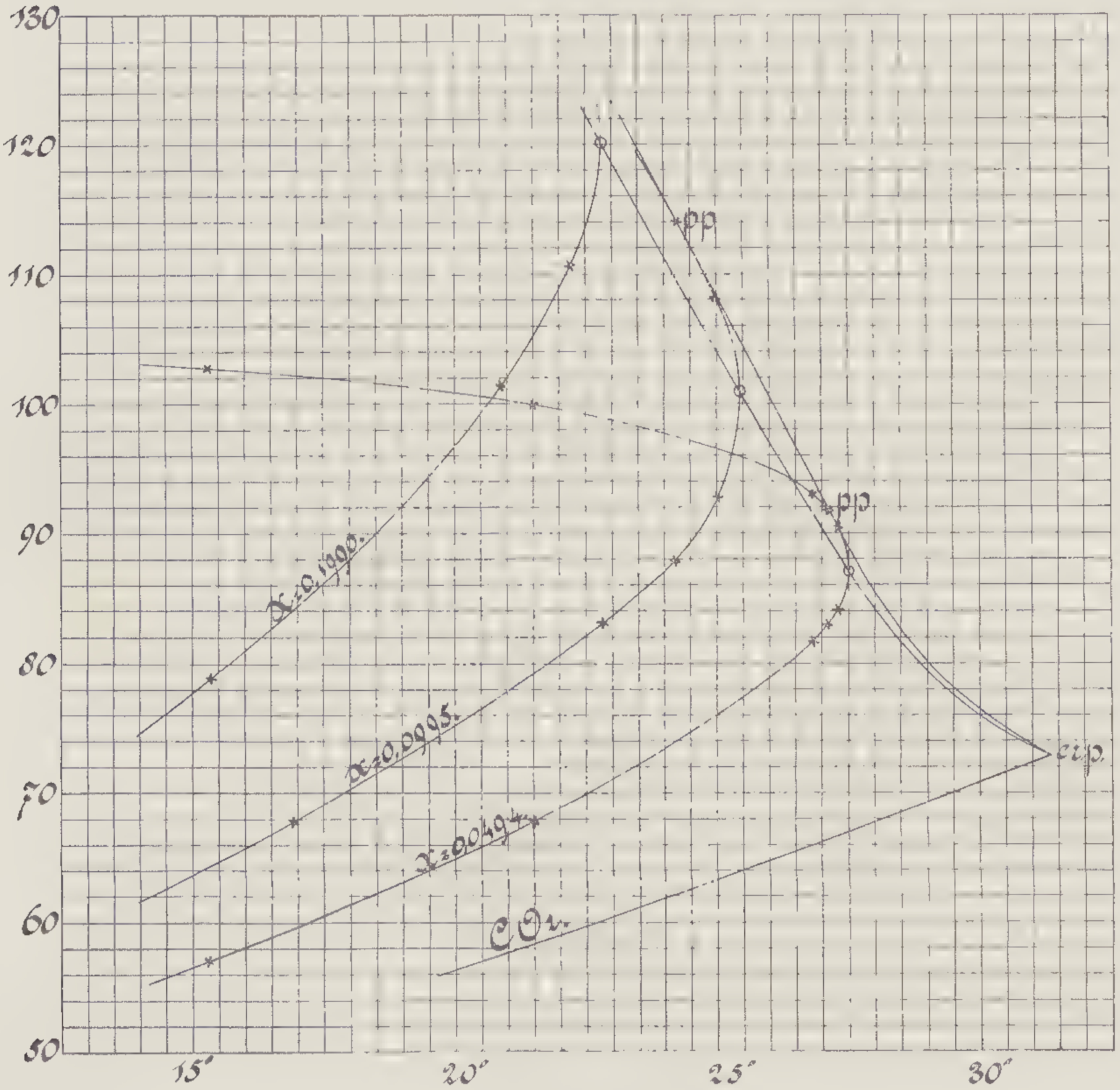


Fig. 14.

probable que toutes deux reviennent avec une forte pente vers ce point, après avoir atteint un maximum à une pression fort élevée. Mais il n'est pas impossible pourtant, comme M. Kamerlingh Onnes me l'a fait remarquer, que la courbure ne change pas de signe, et que la courbe de plissement se compose de deux branches qui toutes deux s'élèvent indéfiniment, en partant des points critiques des composantes pures.

Cette allure de la courbe de plissement au voisinage du point criti-

que de l'anhydride carbonique est d'accord avec les observations de M. KUNDT [1]), relatives à l'influence d'hydrogène comprimé sur la tension superficielle des liquides, quand on interprête ses résultats de la façon dont M. VAN ELDIK [2]) l'a exposé dans sa dissertation. M. VAN ELDIK a notamment fait comprendre que la pression pour laquelle la tension superficielle s'annulle est la pression de plissement du mélange dont la température de plissement est précisement la température à laquelle on opère. S'il en est ainsi, la pression de plissement qui correspond à la température ordinaire doit atteindre, dans le cas de l'éther p. ex., au moins 750 atm., et de là résulte évidemment une élévation fort rapide de la ligne de plissement du côté de l'éther.

Je n'ai pas été le premier à faire des observations relatives aux phénomènes critiques de mélanges d'hydrogène et d'anhydride carbonique. Avant moi, M. CAILLETET [3]) avait déjà fait des expériences avec un mélange contenant à peu près 5 mol. gr. CO^2 sur 1 mol. gr. H^2. Elles avaient eu pour but de faire voir que, conformément à l'explication que M. JAMIN donna des phénomènes critiques, l'anhydride carbonique liquide devait disparaître par une pression d'hydrogène continuellement croissante. Les observations de M. CAILLETET confirmèrent cette prévision; il trouva que le liquide disparaissait en effet, et cela sous des pressions d'autant plus basses que la température était plus élevée; p. ex. sous 245 atm. à 15° et sous 153 atm. à 25°. Mais ces observations n'ont aucune valeur quantitative, parce que M. CAILLETET ignorait encore à cette époque la nécessité d'agiter le mélange pour obtenir l'équilibre entre les phases. La grande influence du retard dans l'établissement de l'équilibre, qui en était la conséquence, est bien prouvée par le fait que M. CAILLETET a encore observé une condensation à 25°, alors que d'après mes expériences le point de contact critique du mélange considéré correspond à 23° environ.

La surface p-v-x. [4])

Par interpolation graphique entre les températures observées, j'ai construit les isothermes des divers mélanges relatives à une même température, notamment 27°,10, la température de plissement du mélange

[1]) *Berl. Ber.*, 21 oct. 1880.

[2]) *loc. cit.*

[3]) *Comptes rendus*, 96, 1448, 1883.

[4]) Ce paragraphe ne se trouve pas dans ma dissertation.

$x = 0{,}0495$. Ces isothermes sont figurées, entre les volumes 0 et 0,02 d'une part, et les pressions 60 et 100 atm. d'autre part, sur la planche XI, qui représente ainsi la projection de la surface $p\ v\ x$ sur le plan $p\ v$.

Ainsi que M. HARTMAN l'a représenté schématiquement dans la fig. 3

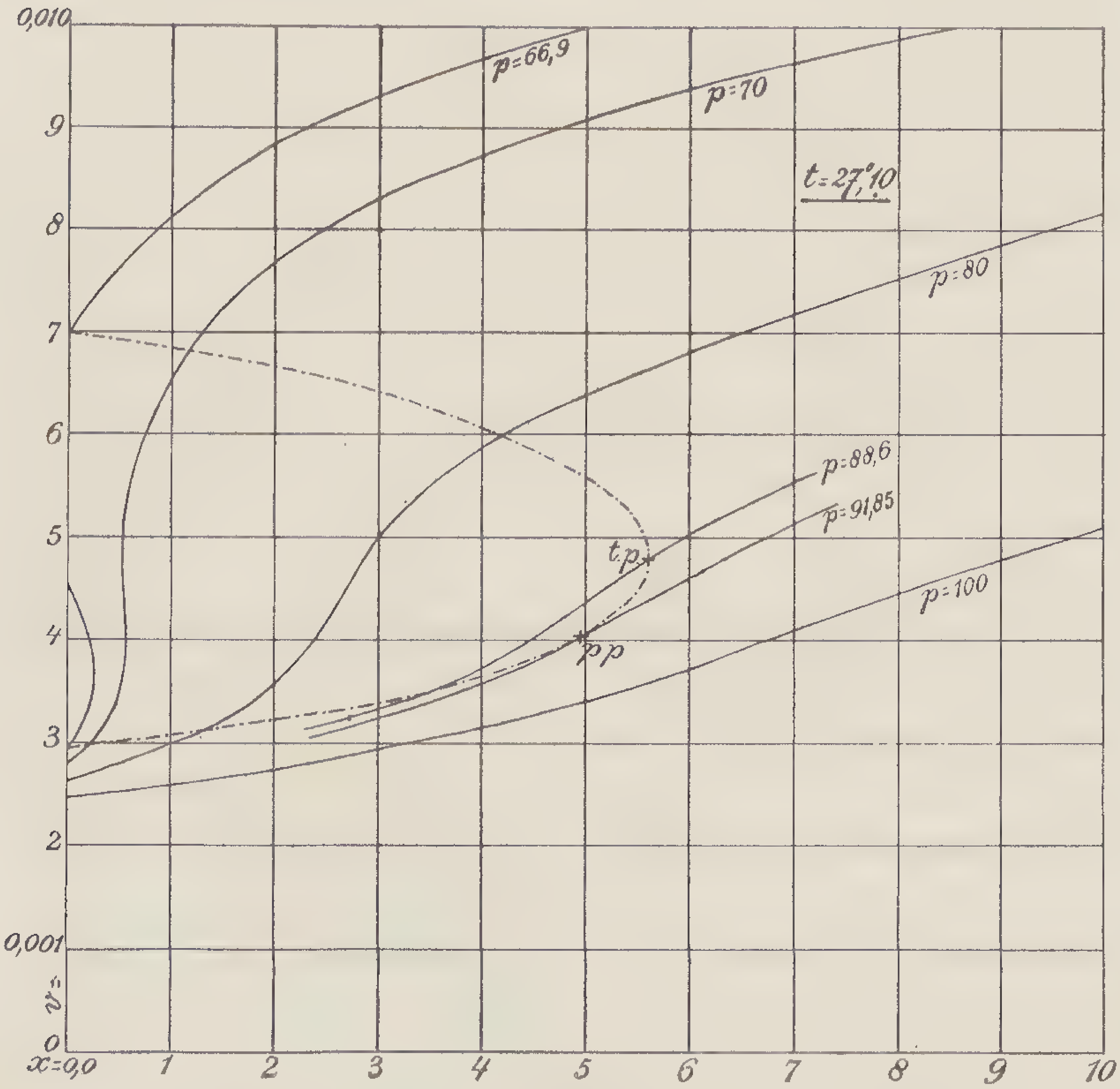


Fig. 15.

de sa dissertation [1]), ce diagramme ressemble fort à un graphique p, v, t. Il s'en distingue particulièrement par le fait qu'il est pratiquement limité par les isothermes des composantes pures (à un point de vue théorique, on peut se figurer cependant que la surface s'étend au-delà de ces limites, c. à d. que x peut devenir < 0 ou > 1), et que le point de plissement occupe le sommet de la courbe limite. Ce sommet, indiqué par pp, à ici pour éléments $x = 0{,}0495$, $p = 91{,}85$ atm., $v = 0{,}004063$.

[1]) Voir aussi KUENEN, Theorie der Verdampfung etc., p. 76.

J'ai représenté la courbe limite en trait interrompu; elle aboutit par les deux branches aux phases saturées de l'anhydride carbonique pur. J'ai ajouté l'isotherme du mélange $x = 0,0025$, que j'ai déduite des autres également par interpolation graphique; la partie instable est pointillée. La courbe limite est tangente à l'isotherme $x = 0,056$ au point de contact critique correspondant à la température considérée; ce point, représenté par tp, a pour éléments $x = 0,056$, $p = 88,6$, $v = 0,0048$.

La fig. 15 est la projection de la surface $p\,v\,x$ sur le plan vx. Les courbes en trait plein sont les isobares. La projection de la courbe limite (courbe connodale) est en trait interrompu. Les phases coexistantes sont données par les intersections de la courbe connodale et d'une isobare. Le tracé est trop peu précis pour permettre de juger si les particularités, décrites au chap. III C, sont vérifiées par l'expérience.

La variation de la pression par substitution.

Grâce au choix particulier de l'unité de volume pour chaque mélange, il est aisé de déduire des tableaux 1 à 8 comment varie la pression, à température donnée, quand, sans changer le volume, on remplace graduellement toutes les molécules d'une des composantes par un nombre également grand de molécules de l'autre. A cet effet, j'ai commencé par déduire de ces tableaux les coefficients de pression $\frac{dp}{dt}$, relatifs à différents volumes, pour les divers mélanges; les valeurs en sont communiquées au tableau 12. Puis je me suis servi de ces coefficients de pression pour trouver les isothermes des divers mélanges, relatives à une même température: 18°; j'ai fait de ces isothermes un tracé graphique,

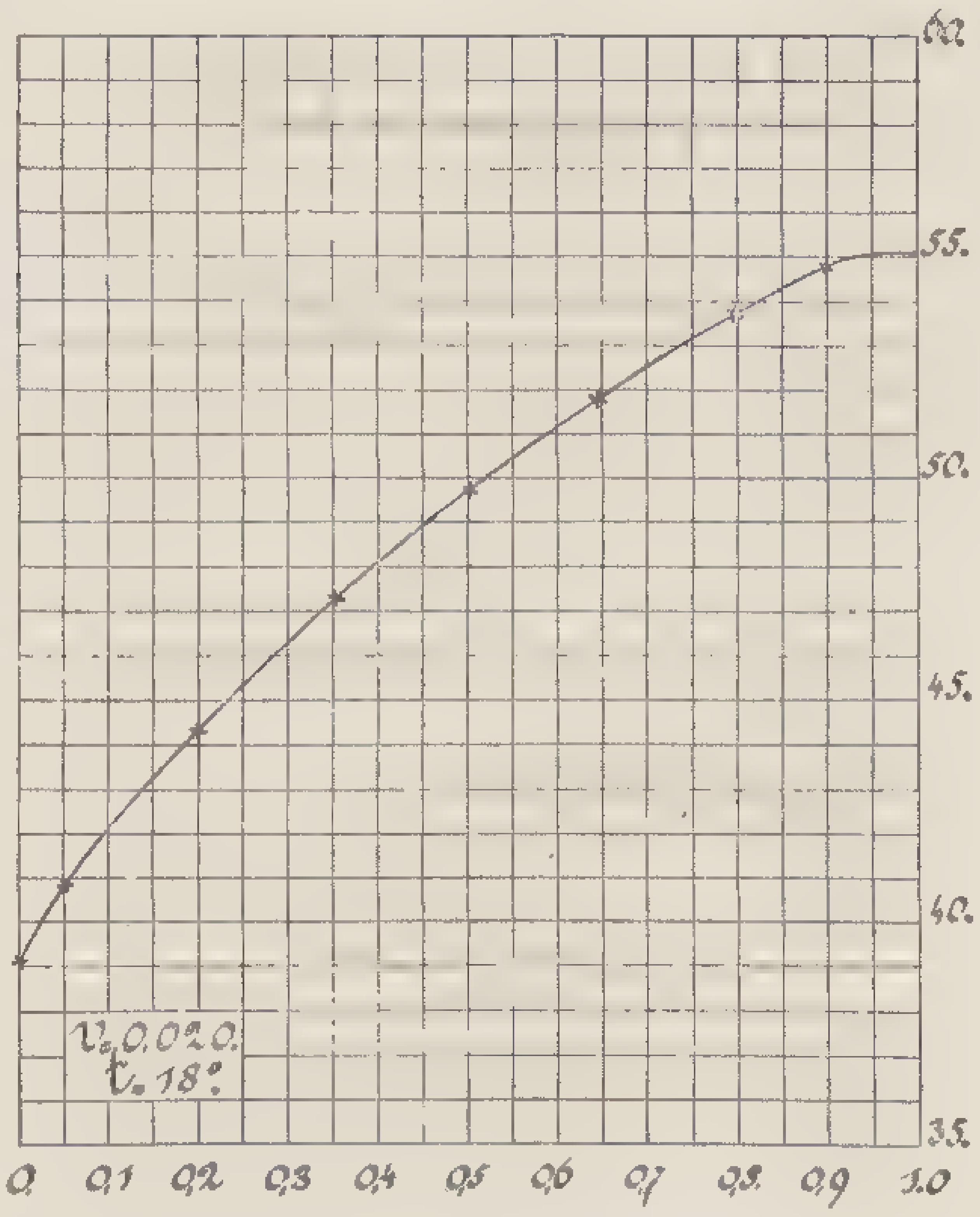


Fig. 16.

sur lequel j'ai lu les pressions correspondant à des volumes déterminés; les valeurs en sont données au tableau 13.

Le caractère de cette „variation de pression par substitution" est rendu clair par la fig. 16; elle fait voir comment la pression varie avec la composition pour le volume 0,020; les compositions sont portées en abscisses, les pressions en ordonnées. On voit que la variation de la pression n'est pas linéaire; la pression est plus grande que ne le voudrait une loi aussi simple. On y remarque aussi la faible influence du remplacement de quelques molécules d'hydrogène par autant de molécules d'anhydride carbonique, quand on part de l'hydrogène pur, un phénomène dont il a été question plus haut (voir p. 419) [1]. Pour les autres volumes, la pression présente une allure semblable.

Tableau 12.

Coefficients de pression (15°—30° C.)

Volume	Composition $x =$									
	0,0000	0,0195	0,0995	0,1990	0,3530	0,4995	0,6445	0,7965	0,8970	1,0000
0,030	0,162	0,159	0,156	0,150	0,142	0,134	0,130	0,127	0,126	0,126
28	175	172	168	163	155	146	141	138	136	135
26	190	186	183	177	168	159	154	150	148	146
24	209	204	199	193	183	174	168	163	161	159
22	229	223	218	211	201	191	185	179	176	173
20	257	249	242	234	223	212	204	197	194	192
18	295	285	276	265	250	237	227	221	216	214
16	346	333	321	306	286	270	256	249	244	242
14	412	395	381	360	331	312	296	286	281	278
12	503	481	461	431	395	373	353	339	331	327
10	620	590	566	533	495	464	436	415	105	397

[1]) Voir aussi p. 439.

Tableau 13.

Pressions à 18°.

Volume	Composition x =									
	0,0000	0,0495	0,0995	0,1990	0,3530	0,4995	0,6445	0,7965	0,8970	1.0000
0,030	28,90	29,68	30,37	31,33	32,70	33,81	34,77	35,80	36,19	36,31
29	29,73	30,43	31,33	32,25	33,75	34,92	35,95	37,09	37,46	37,59
28	30,58	31,35	32,25	33,24	34,85	36,12	37,19	38,43	38,83	38,97
27	31,45	32,32	33.23	34,34	36,04	37,39	38,56	39,81	40,29	40,45
26	32,40	33,33	34,28	35,53	37,32	38,80	40,05	41,33	41,87	42,04
25	33,36	34,40	35,37	36,77	38,64	40,23	41,64	42,98	43,62	43,77
24	34,38	35,53	36,54	38,04	40,12	41,80	43,33	44,80	45,48	45,65
23	35,47	36,73	37,78	39,43	41,72	43,57	45,17	46,73	47,48	47,70
22	36,55	38,00	39,11	40,91	43,40	45,46	47,18	48,90	49,67	49,94
21	37,75	39,40	40,55	42,50	45,26	47,50	49,39	51,20	52,15	52,40
20	39,08	40,85	42,10	44,26	47,30	49,65	51,80	53,75	54,80	55,10
19	40,40	42,40	43,76	46,15	49,49	52,10	54,45	56,65	57,80	58,10
18	41,90	44,02	45,56	48,22	51,90	54,95	57,45	59,85	61,15	61,50
17	43,43	45,70	47,47	50,40	54,60	58,00	60,75	63,45	64,90	65,25
16	45,00	47,52	49,55	52,80	57,50	61,30	64,55	67,45	69,10	69,50
15	46,64	49,45	51,85	55,45	60,80	65,00	68,75	72,10	73,85	74,35
14	48,35	51,65	54,30	58,40	64,60	69,30	73,35	77,50	79,25	79,95
13	50,05	54,00	57,00	61,75	68,80	74,30	78,80	83,55	85,65	86,45
12	51,85	56,40	59,85	65,60	73,60	80,00	85,30	90,85	93,10	94,10
11	53,65	59,00	63,05	69,75	79,10	86,75	93,00	99,25	102,0	103,1
10	55,50	61,65	66,55	74,25	85,40	94,40	102,1	109,6	112,9	114,3

Les écarts des lois des gaz parfaits. [1])

Loi de MARIOTTE. J'ai déjà rappelé plus haut (p. 418) qu'à la température ordinaire et aux basses pressions l'hydrogène et l'anhydride carbonique s'écartent dans des sens différents des lois des gaz parfaits. Ainsi l'anhydride carbonique est plus compressible que ne le voudrait la loi de MARIOTTE, et l'hydrogène l'est moins. Il était donc à prévoir qu'un certain mélange de ces deux gaz se conformerait à cette loi en deuxième approximation; c'est en effet ce qui résulte de mes observations. Pour des volumes compris entre ∞ et 0,01, et à 18° (voir tableau 13), ces observations sont convenablement représentées par les formules:

$$pv = 1{,}067 + 0{,}00074\,\frac{1}{v} + 0{,}0000005\,\frac{1}{v^2} \quad \text{pour } x = 1{,}0000$$

+ 0,00054	+ 0,0000010	0,8970
+ 0,00013	+ 0,0000015	0,7965
— 0,00079	+ 0,0000033	0,6445
— 0,00175	+ 0,0000055	0,4995
— 0,00280	+ 0,0000072	0,3530
— 0,00405	+ 0,0000082	0,1990
— 0,0050	+ 0,0000100	0,0995
— 0,0056	+ 0,0000110	0,0495
— 0,0063	+ 0,0000115	0,0000 [2])

d'après lesquelles il y a donc un mélange, voisin de 0,8, pour lequel le coefficient B du terme $\frac{1}{v}$ est nul.

En réduisant à 0°, au moyen des coefficients de pression du tableau 12,

[1]) Ce paragraphe, qui ne se trouve pas non plus dans ma dissertation, a été inspiré par des considérations de M. VAN DER WAALS, que l'on trouve dans Continuität, II, pp. 53 à 89.

[2]) D'après M. SCHALKWIJK (*loc. cit.*) on aurait, pour l'hydrogène à 18°:

$$pv = 1{,}0659 + 0{,}000663\,\frac{1}{v} + 0{,}00000092\,\frac{1}{v^2} + \ldots\ldots;$$

et les développements en série de M. KAMERLINGH ONNES donnent, pour l'anhydride carbonique à 18°:

$$pv = 1{,}0658 - 0{,}00638\,\frac{1}{v} + 0{,}0000133\,\frac{1}{v^2} - \ldots\ldots$$

je trouve pour le coefficient B de $\frac{1}{v}$, à 0°, les valeurs de la 2^{me} colonne du tableau suivant:

$x = 0$	$B_0 = -0{,}0068$	B_0 (form.) $= -0{,}0068$
0,05	$-0{,}0060$	$-0{,}0062$
0,1	$-0{,}0054$	$-0{,}0056$
0,2	$-0{,}00435$	$-0{,}00450$
0,35	$-0{,}00300$	$-0{,}00306$
0,5	$-0{,}00190$	$-0{,}00179$
0,65	$-0{,}00090$	$-0{,}00081$
0,8	$+0{,}00007$	0
0,9	$+0{,}00048$	$+0{,}00040$
1	$+0{,}00069$	$+0{,}00069$

Ces valeurs de B_0 sont bien rendues par la formule suivante du second degré:

$$B_0 = 0{,}00069\, x^2 - 0{,}00106\, x\,(1-x) - 0{,}0068\,(1-x)^2,$$

comme le prouve la 3^e colonne de ce tableau.

A un point de vue purement analytique, B_0 atteindrait un maximum pour une valeur de x égale à 1,24, c. à d. au delà de l'hydrogène pur; et d'après la variation du coefficient B avec la température (voir ci-dessous), la température n'a pas grande influence sur la situation de ce maximum. Mais ce maximum recule vers $x = 1$ par l'addition du terme en $\frac{1}{v^2}$, conformément à l'allure que j'ai observée dans la variation de la pression par substitution, pour $v = 0{,}02$ p. ex. (p. 436).[1]

La composition du mélange qui suit la loi de MARIOTTE en deuxième approximation ne change pas non plus notablement avec la température. Elle se déplace lentement du côté de l'anhydride carbonique, qui ne suit la loi de MARIOTTE qu'à une température très élevée.[2]

Le fait que l'écart de la loi de MARIOTTE peut être convenablement représenté par une relation du 2^d degré constitue une vérification des

[1]) Je regrette de n'avoir pas eu jusqu' ici l'occasion de refaire des mesures avec un mélange contenant peu d'anhydride carbonique, afin de m'assurer si la faible variation de la pression, observée dans le voisinage de l'hydrogène pur, n'est pas l'effet de quelque erreur systématique.

[2]) Voir LEDUC, *Comptes rendus*, 1897; BERTHELOT, *Comptes rendus*, 1898.

formules quadratiques de VAN DER WAALS. Pour de grandes valeurs de v l'isotherme de VAN DER WAALS peut s'écrire:

$$pv = RT + \frac{RTb_\infty - a_\infty}{v},$$

où a_∞ et b_∞ sont les valeurs limites, pour un volume infiniment grand, des grandeurs a et b, considérées comme fonctions de v. Ces grandeurs a_∞ et b_∞ seraient maintenant, suivant M. VAN DER WAALS, du 2^{d} degré par rapport à x; il doit donc en être de même de leur différence $b_\infty - a_\infty$, qui n'est autre que la fonction que j'ai représentée par B_0. [1]).

Loi de GAY-LUSSAC. De même je trouve, d'après le tableau 12, que la variation du coefficient de $\frac{1}{v}$ avec la température est exprimée par

$$\frac{dB}{dt} = 0{,}000030\,(1-x)^2 + 0{,}000014\,x\,(1-x) + 0{,}000003\,x^2.$$

Cette expression est aussi ce qu'il faut ajouter à $R = 0{,}00366$, pour trouver α_v, le coefficient de dilatation sous volume constant ($v = 1$).

D'autre part, si la pression reste constante et égale à 1 atm.,

$$\frac{dv}{dt} = R + \frac{dB}{dt} - RB_0;$$

de sorte que

$$\begin{aligned} \alpha_p &= 0{,}00366 + 0{,}000055\,(1-x)^2 + 0{,}000018\,x\,(1-x) \\ &= 0{,}00366 + 0{,}000018\,(1-x) + 0{,}000037\,(1-x)^2 \end{aligned}$$

est l'expression que j'aurais dû employer pour le coefficient de dilatation sous pression constante (voir p. 420).

*Loi d'*AVOGADRO. Si les divers mélanges suivaient exactement les lois des gaz parfaits, tous auraient pour isotherme de 0° $pv = 1$. En seconde approximation nous pouvons écrire:

$$pv = 1 + \frac{B_0}{v};$$

si v' est le volume théorique, $p = \frac{1}{v'}$, et $v' = \frac{v}{1 + \frac{B_0}{v}}$, de sorte que

[1]) On trouvera une vérification analogue au chap. IX.

$1 + \frac{B_0}{v}$ est le facteur par lequel nous devons diviser le volume réel pour trouver le volume théorique. Si nous posons $v' = 1$, v' est le volume normal théorique, qui a été pris pour unité, et nous trouvons que ce volume s'obtient, avec une précision suffisante, en divisant le volume normal réel par $1 + B_0$ ou en le multipliant par $1 - B_0$. Or, d'après l'expression trouvée pour B_0,

$$1 - B_0 = 0{,}99931 + 0{,}00244(1-x) + 0{,}00505\,(1-x)^2;$$

une formule qui diffère assez bien de celle dont je me suis servi a priori (voir p. 419) pour déterminer le volume normal théorique des divers mélanges [1]).

Loi de DALTON. Je vais maintenant m'occuper encore des écarts de la loi de DALTON, aux grands volumes et à 0°. Je commencerai par supposer que dans un même volume on réunisse x mol. gr. d'hydrogène et $1 - x$ mol. gr. d'anhydride carbonique. Si l'on prend comme unité de volume le volume normal théorique d'une molécule-gramme, et si v est la valeur du volume considéré, mesuré avec cette unité, le volume spécifique de l'hydrogène est $\frac{v}{x}$ et celui de l'anhydride carbonique $\frac{v}{1-x}$, tandis que le volume spécifique du mélange est v. Les pressions que les deux gaz exerceraient individuellement sont donc

$$p_1 = \frac{x}{v}\left(1 + \frac{0{,}00069\,x}{v}\right) \text{ et } p_2 = \frac{1-x}{v}\left(1 - \frac{0{,}0068\,(1-x)}{v}\right),$$

de sorte que la pression résultante serait, suivant la loi de DALTON,

$$p_1 + p_2 = \frac{1}{v} + \frac{1}{v^2}\left[0{,}00069\,x^2 - 0{,}0068\,(1-x)^2\right].$$

Et comme la pression réellement exercée est

$$p = \frac{1}{v} + \frac{B_0}{v^2},$$

on trouve que par le mélange la pression subit une variation

[1]) Par contre, elle s'accorde bien avec la formule que j'ai déduite de données plus récentes (voir la note à la page 419).

$$\Delta p = p - (p_1 + p_2) = \frac{0{,}00106\, x (1-x)}{v^2}.$$

Cette variation est, comme on voit, une *diminution* [1]), qui atteint sa plus grande valeur pour $x = {}^1/_2$; pour $v = 1$, c. à d. si le mélange s'opère dans des conditions telles que le volume occupé par le mélange soit toujours le volume normal théorique, la diminution maxima est de 0,00027 atm., ou 0,21 mm. de mercure.

D'après la formule trouvée plus haut pour $\frac{dB}{dt}$, Δp diminue à mesure que la température s'élève. A une certaine température, voisine probablement de 75°, l'écart de la loi de DALTON doit donc s'annuler, pour changer ensuite de signe.

Supposons maintenant que nous prenions encore x mol. gr. d'hydrogène et $1-x$ mol. gr. d'anhydride carbonique, sous une même pression p, et que nous opérions le mélange de telle sorte que le volume reste la somme des volumes occupés par les quantités mélangées. Les volumes occupés séparément par les deux quantités de gaz sont alors

$$v_1 = x\left(\frac{1}{p} + 0{,}00069\right) \text{ et } v_2 = (1-x)\left(\frac{1}{p} - 0{,}0068\right).$$

Le volume total du mélange est donc

$$v = v_1 + v_2 = \frac{1}{p} + 0{,}00069\, x - 0{,}0068\,(1-x),$$

et la pression exercée par le mélange dans ce volume est:

$$p' = p - p^2\,[0{,}00069\, x - 0{,}0068\,(1-x) - B_0].$$

On voit ainsi que par le mélange la pression subit une variation

$$\begin{aligned}\delta p &= [B_0 + 0{,}0068\,(1-x) - 0{,}00069\, x]\, p^2 \\ &= 0{,}00505\, x\,(1-x)\, p^2.\end{aligned}$$

Ici le mélange est donc accompagné d'une augmentation de pression, qui atteint encore une fois sa plus grande valeur pour $x = {}^1/_2$. Si la pression initiale est de 1 atm., l'augmentation de pression maxima est

[1]) Voir VAN DER WAALS, Continuität II, p. 59, où cette question est traitée en détail.

de 0,00126 atm., c. à d. 0,96 mm. de mercure, ce qui est parfaitement d'accord avec l'observation de M. BRAUN (voir p. 418).

La loi des états correspondants.

La question de savoir si les mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène satisfont à la loi des états correspondants a déjà fait l'objet d'une note dans ces *Archives*, (2), 5, 644, 1900. Je n'ai plus qu'à y ajouter la rectification suivante [1]). J'ai reconnu que les formules numériques, données à la page 650, sont faussées par une petite erreur de calcul; elles doivent être remplacées par:

$$\frac{K_x}{K_{22}} = 1 - 1{,}57\,x + 1{,}3\,x^2$$

et

$$\frac{b_x}{b_{22}} = 1 + 0{,}556\,x - 0{,}24\,x^2,$$

ou bien

$$\frac{K_x}{K_{22}} = 0{,}73\,x^2 + 0{,}430\,x\,(1-x) + (1-x)^2$$

et

$$\frac{b_x}{b_{22}} = 1{,}32\,x^2 + 2{,}56\quad x\,(1-x) + (1-x)^2.$$

Il s'ensuit

$$\frac{K_{11}}{K_{22}} = 0{,}73, \quad \frac{K_{12}}{K_{22}} = 0{,}215, \quad \frac{b_{11}}{b_{22}} = 1{,}32 \text{ et } \frac{b_{12}}{b_{22}} = 1{,}28.$$

On ne peut guère attacher d'importance aux valeurs de $\frac{K_{11}}{K_{22}}$ et $\frac{b_{11}}{b_{22}}$, qui résultent d'une extrapolation exagérée; il eût été préférable de les calculer au moyen des constantes critiques de CO^2 et H^2, à l'aide des formules

$$K_x = \frac{1}{C_2\,C_3{}^2}\,p_{xk}\,v_{xk}{}^2\,T_{xk} \text{ et } b_x = \frac{v_{xk}}{C_3}.$$

Or, pour l'hydrogène $p_k = 20$ atm. et $T_k = 38°{,}5$, et en admettant la constance de l'expression $\frac{p_k v_k}{T_k}$ pour tous les corps je trouve $v_k = 0{,}0020$; il résulte de là

[1]) Cette rectification a fait l'objet de *Comm. phys. lab. Leiden*, Appendix to N°. 65.

$$\frac{K_{11}}{K_{22}} = 0{,}077 \quad \text{et} \quad \frac{b_{11}}{b_{22}} = 0{,}47.$$

Mais si nous posons maintenant

$$\frac{K_x}{K_{22}} = 0{,}077\, x^2 + 2\,\frac{K_{12}}{K_{22}}\, x\,(1 - x) + (1 - x)^2$$

et

$$\frac{b_x}{b_{22}} = 0{,}47\ \ x^2 + 2\,\frac{b_{12}}{b_{22}}\, x\,(1 - x) + (1 - x)^2,$$

et que nous déterminons, pour chaque valeur de x, les valeurs de $\frac{K_{12}}{K_{22}}$ et $\frac{b_{12}}{b_{22}}$, nous ne trouvons pas pour ces coefficients une valeur constante. Nous voyons ainsi que K_x et b_x ne se laissent pas exprimer correctement par des formules quadratiques [1]).

La variation des grandeurs critiques avec la composition.

Les formules suivantes expriment enfin comment quelques grandeurs critiques varient avec la composition, dans le voisinage de l'anhydride carbonique pur.

$$\begin{aligned}
T_{xk} &= T_k\,(1 - 1{,}219\ x + 1{,}93\ x^2)\\
p_{xk} &= p_k\ (1 - 1{,}645\ x + 2{,}69\ x^2)\\
v_{xk} &= v_k\ (1 + 0{,}62\ \ x - 0{,}95\ x^2)\\
T_{xpl} &= T_k\,(1 - 0{,}333\ x + 0{,}96\ x^2)\\
p_{xpl} &= p_k\ (1 + 4{,}50\ \ x + 10{,}5\ x^2)\\
v_{xpl} &= v_k\ (1 - 0{,}40\ \ x - 8\ x^2).
\end{aligned}$$

[1]) Voir chap. II, p. 380. La vérification que j'ai trouvée tantôt (p. 439) n'est pas en contradiction avec le présent désaccord, puisqu'elle ne portait que sur les valeurs limites de a_x (ou K_x) et b_x.

SUR DES PLANTES QUI, À L'ÉTAT SAUVAGE, PRÉSENTENT LE CARACTÈRE DE RACES INTERMÉDIAIRES, DANS LE SENS DE LA THÉORIE DE LA MUTATION,

PAR

W. BURCK.

La recherche des causes de la cléistogamie [1]) m'a appris: 1°. que des plantes à fleurs closes sont issues par mutation de plantes à fleurs chasmogames et 2°. qu'à l'état sauvage on les rencontre en partie comme variétés constantes, en partie comme races intermédiaires.

Dans cette étude s'est posée la question s'il n'y aurait pas d'autres plantes sauvages présentant le caractère de races intermédiaires.

A ce propos j'ai songé en particulier aux plantes qui portent, sur le même individu, des fleurs hermaphrodites et d'autres qui sont mâles ou femelles, ou bien à celles qui présentent à la fois des individus où les sexes sont réunis et d'autres où ils sont séparés, ou enfin à ces plantes dioïques qui possèdent des rudiments d'étamines ou d'ovaires, ce qui prouve qu'elles proviennent de plantes à fleurs hermaphrodites.

L'analogie entre les fleurs diclines, cléistogames et doubles a fait présumer qu'elles ont pris naissance d'une même manière; et en même temps la façon analogue dont les fleurs mâles ou femelles apparaissent parmi les fleurs hermaphrodites, et dont les fleurs cléistogames se présentent parmi les chasmogames, nous a donné le droit de supposer que

[1]) Die Mutation als Ursache der Kleistogamie. *Recueil des Travaux Botaniques Néerlandais*, Vol. II, 1905.

dans les plantes monoïques et dioïques, tout comme dans les cléistogames, nous trouvons des races intermédiaires et des variétés constantes.

Pendant l'été 1905 j'ai tâché de deux manières de trouver une preuve en faveur de cette manière de voir, en premier lieu par culture d'une *Satureja hortensis* gyno-monoïque, et en second lieu en examinant les diverses formes sous lesquelles une même Ombellifère andro-monoïque peut se présenter à l'état naturel, au point de vue du rapport entre les fleurs mâles et les fleurs hermaphrodites et de la situation que ces fleurs mâles occupent sur les axes primaires et secondaires.

Je ne reviendrai sur les résultats des expériences de culture que quand j'aurai eu l'occasion de les refaire sur une plus grande échelle et avec un plus grand nombre d'espèces. En ce moment je désire tout simplement rapporter qu'elles m'ont appris qu'une *Satureja hortensis* gynomonoïque commence sa période de floraison par la production de fleurs exclusivement hermaphrodites, et que ce n'est que plus tard, quand la plante est devenue plus vigoureuse, que quelques fleurs femelles apparaissent parmi les hermaphrodites; leur nombre augmente progressivement les jours suivants jusqu'à ce qu'un certain maximum soit atteint, après quoi il diminue de nouveau, au point qu'à la fin de la période de floraison la plante porte de nouveau exclusivement des fleurs où les deux sexes sont réunis.

On voit ainsi que la fleur femelle suit la loi de périodicité que M. Hugo de Vries a établie chez d'autres plantes pour l'apparition d'anomalies de diverses espèces, et à ce point de vue elle peut être mise sur une même ligne. On peut la comparer à la feuille composée de *Trifolium pratense quinquefolium*, aux fleurs doubles de *Ranunculus bulbosus semiplenus*, aux épis ramifiés de *Plantago lanceolata ramosa* etc.

Quant aux Ombellifères andro-monoïques, je communiquerai dans les pages suivantes les résultats de mes recherches à leur sujet.

Les recherches de MM. Beijerinck [1]), Schulz [2]), Kirchner [3]),

[1]) Beyerinck, Gynodioecie bei Daucus Carota L. *Nederlandsch Kruidkundig Arch.*, Tweede serie, 4de Deel, 1885, p. 345.

[2]) August Schulz, Beiträge zur Kenntniss der Bestäubungseinrichtungen und Geschlechtsvertheilung bei den Pflanzen. *Bibliotheca botanica*, Bd. II 1888, Heft 10, und Bd. III 1890, Heft 17.

[3]) Kirchner, Flora von Stuttgart und Umgebung 1888.

MAC LEOD [1]), LOEW [2]), WARNSTORF [3]) et d'autres encore sur les rapports des sexes chez les Ombellifères ont appris, que de beaucoup le plus grand nombre des espèces sont andro-monoïques, et que chez quelques-unes on observe même des individus portant des fleurs femelles, parfois mélangées de fleurs asexuelles. On a reconnu que dans cette famille les fleurs mâles sont presque tout aussi fréquentes que les hermaphrodites. Mais les individus mâles sont rares. *Trinia glauca* passait jusqu'ici pour la seule Ombellifère d'Europe dont on connaît des individus mâles. Il ressort pourtant des notes de M. SCHULZ que l'on rencontre aussi, dans les environs de Halle a. S., des plantes mâles d'*Oenanthe fistulosa* [4]) et de *Sium latifolium* [5]); du reste, dans notre pays, *Heracleum Sphondylium* peut aussi se présenter sous forme mâle.

Les fleurs femelles sont bien moins répandues. M. SCHULZ ne les rapporte que chez (*Eryngium campestre*)? [6]), *Trinia glauca*, *Pimpinella magna*, *P. saxifraga* et *Daucus Carota*; chez cette dernière plante elles avaient déjà été trouvées auparavant par M. BEIJERINCK.

Dans la longue liste de 66 Ombellifères européennes dans la Blütenbiologische Floristik de M. LOEW, on ne trouve pas plus de 16 espèces connues comme exclusivement hermaphrodites, tandis que plus de 40 sont andro-monoïques. On a reconnu depuis que chez trois des plantes considérées comme hermaphrodites on trouve aussi des fleurs mâles. M. WARNSTORF a notamment rencontré, dans les environs de Neu-Ruppin, des formes andro-monoïques d'*Anethum graveolens*, *Aethusa Cynapium* et *Heracleum Sphondylium*; dans notre pays aussi ils se présentent sous cette forme. Des 66 Ombellifères examinées il reste ainsi les suivantes dont on ne connaît jusqu'ici que des plantes hermaphrodites:

Laserpitium pruthenicum, *Peucedanum venetum*, *Crithmum mari-*

[1]) J. MAC LEOD, Over de bevruchting der bloemen in het Kempisch gedeelte van Vlaanderen. *Botanisch Jaarboek Dodonaea*, 1893 en 1894.

[2]) E. LOEW, Blütenbiologische Floristik des mittleren und nördlichen Europa sowie Grönlands. 1894.

[3]) C. WARNSTORF, Blütenbiologische Beobachtungen aus der Ruppiner Flora im Jahre 1895. Verhandlungen des botanischen Vereins der Provinz Brandenburg, Bd. XXXVIII, Berlin 1896.

[4]) SCHULZ, Beitr. I, p. 47.

[5]) SCHULZ, Beitr. I, p. 48.

[6]) Dans sa note relative à cette plante, page 42 du premier mémoire, M. SCHULZ ne parle pas de fleurs femelles. Il se peut donc qu'il se soit glissé une erreur dans l'aperçu général à la fin du deuxième mémoire.

timum, *Silaus pratensis*, *Seseli Hippomarathrum*, *S. annuum*, *Anthriscus vulgaris*, *Bupleurum longifolium*, *B. falcatum*, *B. tenuissimum* et *Pleurospermum austriacum;* je crois devoir y ajouter: *Eryngium maritimum*, *Berula angustifolia*, *Conium maculatum* et *Helosciadium nodiflorum.*

Il y a tout lieu de présumer que tôt ou tard on trouvera encore des formes andro-monoïques de quelques-unes de ces espèces, quand on les aura examinées sur une plus grande étendue de leur domaine; surtout qu'on a reconnu que les diverses formes sous lesquelles les Ombellifères peuvent se présenter sont souvent distribuées sur des régions très différentes et fort éloignées les unes des autres. Ainsi donc, bien que les espèces en question n'aient été rencontrées que comme plantes hermaphrodites dans une partie de l'Europe, la possibilité n'est pas exclue qu'ailleurs elles se présentent sous d'autres formes.

Ainsi par exemple *Sium latifolium* ne se rencontre dans une grande partie de l'Europe centrale que sous forme andro-monoïque, et la forme mâle n'en est connue jusqu'ici qu'aux environs de Halle a. S., et encore en un petit nombre d'individus. Ce n'est que dans notre pays qu'on en a trouvé la forme hermaphrodite.

De *Pimpinella magna* on a trouvé la plante hermaphrodite uniquement en Tirol méridional et en Italie; par contre la forme andromonoïque se rencontre dans toute l'Europe centrale, et dans le Tirol méridional ainsi qu'en Italie la plante se présente encore avec des fleurs femelles, ou bien avec des fleurs femelles et hermaphrodites.

La forme andro-monoïque d'*Oenanthe fistulosa* se rencontre partout; la forme mâle n'en a été observée jusqu'ici qu'aux environs de Halle.

On connaît la forme hermaphrodite d'*Aethusa Cynapium* dans toute l'Europe centrale: la forme andro-monoïque n'a été observée qu'aux alentours de Neu-Ruppin et dans les environs de Leyden.

La forme andro-monoïque de *Daucus Carota* est universellement répandue; on ne rencontra jusqu'ici la forme hermaphrodite qu'en Flandre [1]) et dans notre pays [2]).

Il est donc fort probable que des espèces, que l'on tient actuellement

---

[1]) J. STAES. De bloemen van *Daucus Carota* L., *Botanisch Jaarboek Dodonaea*, 1, 132, 1889.

[2]) Je reviendrai sous peu, à une autre occasion, sur les diverses formes sous lesquelles se présentent les Ombellifères de notre pays.

pour exclusivement hermaphrodites, on trouvera plus tard d'autres formes; mais nous pouvons de même admettre que du grand nombre d'Ombellifères, dont on ne connaît en ce moment que la forme monoïque, un examen plus minutieux fera connaître encore la forme hermaphrodite, ou simplement mâle ou femelle.

C'est néanmoins un fait fort remarquable que de beaucoup le plus grand nombre des Ombellifères sont andro-monoïques, et que c'est précisément la forme andro-monoïque qui est la plus répandue.

La où l'on trouve des individus mâles, ils ne se présentent qu'en nombre fort restreint, comme rares exemplaires parmi une multitude d'individus andro-monoïques.

La même remarque s'applique aux plantes hermaphrodites, du moins pour *Daucus Carota*, *Sium latifolium* et *Heracleum Sphondylium*. Là où l'on trouve côte à côte la forme hermaphrodite et la forme andromonoïque, le nombre des individus hermaphrodites n'est pas comparable à celui des autres. [1])

L'existence aussi générale de formes andro-monoïques donne à la famille des Ombellifères un caractère tout particulier. Nulle part autant qu'ici, dans tout le règne végétal, ces formes n'acquièrent une aussi grande importance.

Dans les autres familles à espèces riches en formes: Labiées, Alsinées, Silénées etc., où à côté de la forme hermaphrodite existent des formes gyno- et andro-monoïques, ou simplement mâles et femelles, on ne trouve jamais une pareille prédominance des plantes monoïques.

Là on a en règle générale que, si les trois formes existent côte à côte, les individus monoïques sont en minorité par rapport aux individus d'un seul sexe ou hermaphrodites.

Ce qui saute encore aux yeux chez les Ombellifères monoïques, ce sont les grandes divergences que l'on observe dans la façon dont les fleurs mâles se présentent dans les ombelles de divers ordres, et les formes mombreuses sous lesquelles se rencontre par conséquent une même plante andro-monoïque.

Tantôt on trouve un individu qui porte un nombre relativement restreint de fleurs mâles parmi une multitude d'hermaphrodites, tantôt le

[1]) En dehors de l'Europe les Ombellifères mâles ou exclusivement hermaphrodites sont également très rares (Voir DRUDE, Umbelliferae. ENGLER und PRANTL, Die natürl. Pflanzenfamilien, III Teil, Abl. 8, p. 91).

nombre des fleurs mâles n'est pas beaucoup plus petit que celui des autres; on trouve aussi des individus où les fleurs mâles prédominent, et entre ces trois sortes il y a une longue série de transitions graduelles et de formes intermédiaires.

Il n'est pas rare que le nombre des fleurs mâles est tellement grand, que celui des fleurs hermaphrodites n'y est pas comparable. Dans notre pays j'ai trouvé des individus d'*Heracleum Sphondylium* dont les ombellules intérieures de l'ombelle de premier ordre et dont toutes les ombelles d'ordre plus élevé étaient formées exclusivement de fleurs mâles; on trouve des individus du même genre chez *Pastinaca sativa* et *Daucus Carota*. On les trouve disséminés parmi d'autres individus, où le rapport des fleurs mâles aux fleurs hermaphrodites est plutôt à l'avantage des dernières, et où le nombre des fleurs mâles est parfois même très petit.

Il y a quelques Ombellifères dont on ne connaît pour ainsi dire que la forme mâle. Ainsi p. ex. *Echinophora spinosa* a une seule fleur hermaphrodite au centre de l'ombelle, toutes les autres fleurs sont mâles; chez *Meum athamanticum* et *Myrrhis odorata* on peut observer aux exemplaires cultivés dans nos jardins botaniques combien la fleur hermaphrodite est à l'arrière plan: les ombellules ne présentent parfois qu'une seule fleur de ce genre.

Une étude des Ombellifères andro-monoïques nous apprend immédiatement qu'il existe une certaine régularité dans la façon dont les fleurs mâles se présentent; en premier lieu en ce sens que, quand elles apparaissent pour la première fois dans une ombelle d'un certain ordre, leur nombre augmente par rapport à celui des fleurs hermaphrodites, à mesure qu'elles se présentent dans des ombelles d'ordre plus élevé; et en second lieu en ce que, quand il se présente quelques fleurs mâles parmi les hermaphrodites dans les ombellules périphériques, la part qu'elles prennent à la composition des ombellules devient de plus en plus grande, à mesure que ces ombellules s'éloignent davantage de la périphérie.

Dans les environs de Leyden on peut rassembler des séries entières d'individus de *Daucus Carota*, *Pastinaca sativa* et *Heracleum Sphondylium*, depuis la forme qui, dans toutes les ombelles, ne contient que des fleurs hermaphrodites, jusqu'à celle où presque toutes les fleurs, ou même toutes (*H. Sphondylium*) sont mâles. Parmi ces individus on trouve alors des exemplaires où les fleurs mâles apparaissent

déjà dans la première ombelle de la plante, à côté d'autres où le caractère andro-monoïque ne se manifeste que dans les ombelles de second ordre, ou même plus tard, dans les ombelles de troisième ou quatrième ordre. Or c'est une règle générale que, quand les fleurs mâles se présentent pour la première fois dans une ombelle d'un certain ordre, elles apparaissent aussi dans les ombelles qui se développent plus tard, et que leur nombre devient de plus en plus grand dans les ombelles successives, en comparaison de celui des fleurs hermaphrodites.

Des exemplaires qui n'ont manifesté à aucun point de vue, durant tout l'été, leur caractère andro-monoïque, peuvent produire dans l'arrière saison, dans les ombelles du troisième ou du quatrième ordre, des fleurs mâles ou même des ombelles complètement mâles; on les trouve reliés par des formes de transition à des exemplaires qui contiennent des fleurs mâles déjà dans les premières ombelles.

Quant à la part que prennent les fleurs mâles à la composition des ombellules périphériques et centrales, je dois faire observer en premier lieu, que chez toutes les Ombellifères dont les ombelles atteignent une assez grande dimension, les ombellules périphériques sont composées d'un plus grande nombre de fleurs que les ombellules qui en constituent le centre. Il y a des espèces où les ombellules centrales sont très pauvres en fleurs: chez *Daucus Carota* l'ombellule centrale est même souvent constituée par une seule fleur.

J'ai dit tantôt que la part que les fleurs mâles prennent à la composition des ombellules devient plus grande à mesure que les ombellules sont plus près du centre; j'entends par là qu'à mesure que les ombellules sont plus éloignées de la périphérie le nombre des fleurs hermaphrodites diminue plus rapidement que celui des fleurs mâles. Il arrive souvent que les ombellules intérieures sont entièrement mâles, tandis que les ombellules extérieures portent un certain nombre de fleurs hermaphrodites.

Cependant cette règle n'est pas sans exceptions. Il y a des Ombellifères dont l'ombellule centrale des ombelles occupe le sommet de l'axe primaire de l'ombelle, de sorte qu'on peut la distinguer comme ombellule terminale. On trouve en particulier une pareille ombellule chez *Carum Carvi* et chez *Oenanthe fistulosa*, et de temps en temps, mais non d'une façon aussi régulière, chez *Daucus Carota*. Or à cette ombellule terminale ne s'applique plus la règle d'après laquelle le nombre des fleurs mâles serait relativement plus grand que dans les ombellules

environnantes; une pareille ombellule est au contraire plus riche en fleurs hermaphrodites. Chez *Carum Carvi* j'ai souvent observé que l'ombellule terminale ne contenait pas de fleurs mâles, alors que toutes les autres, aussi bien celles de la périphérie que celles qui étaient voisines du centre, en portaient au contraire; chez d'autres exemplaires le nombre des fleurs mâles était plus petit dans cette ombellule terminale que dans les autres.

Dans notre pays les ombelles de second ordre d'*Oenanthe fistulosa* sont beaucoup plus grandes que celles de premier ordre; elles se composent de 5 à 8 ombellules et leur composition est presque entièrement la même que M. SCHULZ a donnée pour les ombellules de *premier* ordre. En général on reconnaît ici nettement une ombellule terminale; celle-ci ne contient que quelques fleurs mâles (7 à 9), mais est hermaphrodite au demeurant, tandis que les ombellules latérales sont pour la plupart exclusivement mâles.

Chez *Daucus Carota*, où l'ombellule est parfois constituée par une seule fleur, comme je l'ai fait remarquer un peu plus haut, cette fleur est très souvent hermaphrodite, même quand les ombellules environnantes sont entièrement constituées par des fleurs mâles.

J'ai encore à faire remarquer qu'en général, chez les Ombellifères andro-monoïques, les deux espèces de fleurs occupent une place fixe dans l'ombellule.

Chez de beaucoup le plus grand nombre on trouve les fleurs hermaphrodites au bord et les mâles au centre.

Il n'y a que quelques espèces qui fassent exception à cette règle; on trouve notamment l'inverse chez *Oenanthe fistulosa* et chez *Sanicula europaea*, et chez *Astrantia* les fleurs hermaphrodites occupent généralement une zone entre les fleurs mâles périphériques et centrales. En allant du bord au centre on trouve d'abord 1 à 2 couronnes de fleurs mâles, puis une couronne de fleurs hermaphrodites et enfin au milieu des fleurs mâles.

Mais, bien que ce soit la règle chez les autres Ombellifères que dans toutes les ombellules qui portent les deux espèces de fleurs les fleurs hermaphrodites se trouvent au bord et les mâles au milieu, il faut faire une exception pour ces Ombellifères-là qui développent au centre une fleur terminale; nous avons vu en effet que généralement cette fleur est hermaphrodite.

On trouve régulièrement de pareilles fleurs terminales chez *Chaero-*

phyllum et *Meum*; dans chaque ombellule de *Chaerophyllum temulum* et de *Meum athamanticum* on trouve des fleurs périphériques hermaphrodites et une fleur terminale hermaphrodite; le reste sont des fleurs mâles.

Chez *Aegopodium Podagraria*, *Carum Carvi* et *Daucus Carota* on trouve aussi des fleurs terminales hermaphrodites dans les ombellules, mais, chez ces espèces, ces fleurs terminales n'existent pas dans toutes les ombellules.

On comprendra sans plus ample démonstration que les deux formes de fleurs, que l'on trouve sur un même individu des plantes dont nous parlons ici, doivent être considérées, tout comme les deux espèces de fleurs d'une plante cléistogame, comme deux caractères opposés, s'excluant l'un l'autre, de sorte que ces plantes peuvent être comparées aux races intermédiaires, issues par mutation, que M. de Vries nous a appris à connaître.

Chaque Ombellifère andro-monoïque, dont nous comparons entr'eux un certain nombre d'individus, nous fournit l'occasion de constater que les deux caractères antagonistes luttent pour la prédominance, et dans cette lutte c'est tantôt l'un, tantôt l'autre qui l'emporte.

Mais, si nous faisons la comparaison des termes d'une série aussi complète que possible des formes andro-monoïques d'une espèce très riche en formes, nous sommes frappés de voir qu'il existe, entre ces races intermédiaires et celles qui nous sont déjà connues, cette différence importante, que, tandis que dans les autres races intermédiaires le caractère spécifique primitif est toujours plus apparent que le caractère de race, c'est ici bien souvent le contraire qui a lieu.

Nous avons fait tantôt la connaissance de plantes, telles que *Myrrhis odorata*, *Meum athamanticum*, ou de formes de *Pastinaca sativa*, *Heracleum Sphondylium* et *Daucus Carota*, où le caractère de l'espèce est tout à fait mis à l'arrière plan par le caractère de race, et ceci nous conduit à nous demander si les Ombellifères andro-monoïques, considérées comme des races qui ont pris naissance par mutation, peuvent bien être mises sur une même ligne avec la *Satureja hortensis* gyno-monoïque, que nous avons nommée plus haut, et d'autres races intermédiaires.

La théorie de la mutation nous apprend que l'action réciproque de deux propriétés antagonistes peut se manifester de plus d'une manière, et qu'un caractère qui a pris naissance par mutation chez diverses

espèces de plantes peut être héréditaire à un degré plus ou moins fort; de là des races de diverse nature.

M. DE VRIES a donné le nom de *demi-race* à une race où l'anomalie est relativement peu apparente, beaucoup moins que la propriété normale, de sorte que son hérédité est faible, et le caractère anormal il l'a qualifié de *semi-latent*. Mais l'examen statistique de ces demi-races, p. ex. de *Trifolium incarnatum quadrifolium* et *Trifolium pratense quinquefolium* a clairement prouvé qu'il peut se présenter dans ces demi-races des différences importantes au point de vue du degré auquel le caractère est semi-latent.

On peut fort bien s'imaginer qu'il y ait des races où les deux caractères opposés possèdent à peu près le même degré d'hérédité, et dans ce cas, dans des conditions avantageuses, il doit être difficile de décider si c'est le caractère de l'espèce ou celui de l'anomalie qui prédomine; quand les conditions vitales sont très favorables, il peut même arriver que c'est l'anomalie qui l'emporte. Dans une pareille race le caractère de l'espèce aussi bien que l'anomalie doivent être considérés comme semi-actifs. L'examen statistique des anomalies n'a pas encore établi s'il existe réellement de pareilles races.

Mais on peut se représenter aussi qu'entre ces dernières races, que M. DE VRIES a appeleés *races moyennes*, èt les varietés constantes, chez lesquelles le caractère spécifique est *latent* et l'anomalie *active*, il existe encore d'autres races, où la proprieté normale se manifeste comme semi-latente à un degré différent.

M. DE VRIES tient de pareils cas pour possibles, bien qu'ils n'aient pas encore été remarqués jusqu'ici [1]). Or je me suis demandé si par hasard nous n'aurions pas affaire, dans les Ombellifères andro-monoïques, à de telles races où le *caractère spécifique* est devenu semilatent? [2])

Considérons une de ces Ombellifères dont on connaît des formes hermaphrodites et mâles à côté des formes andro-monoïques, p. ex. *Heracleum Sphondylium*.

---

[1]) DE VRIES, Mutationstheorie, I, p. 424.

[2]) Dans mon article sur des plantes cléistogames j'ai déjà soulevé la question si *Ruellia tuberosa*, *Impatiens noli tangere*, *Impatiens fulva*, *Amphicarpaea monoica*, *Viola* spec. div. ne seraient pas dans cet état.

Ainsi que je l'ai déjà dit ci-dessus, *Heracleum Sphondylium* se présente comme plante hermaphrodite dans une grande partie de l'Europe centrale. Mais dans les environs de Neu-Ruppin on a trouvé aussi des formes, qui ne sont hermaphrodites que dans les ombelles du premier ordre, dont les ombelles du second ordre sont constituées par des ombellules moitié mâles moitié hermaphrodites, et dont les ombelles du troisième ordre sont exclusivement mâles; on peut donc dire que ces formes présentent tout autant de fleurs mâles que de fleurs hermaphrodites.

Dans notre pays j'ai trouvé, à côté des formes hermaphrodites et des formes moyennes Neu-Ruppiniennes, une grande diversité d'autres, qui peuvent être considérées comme des transitions graduelles ou bien des formes moyennes à la forme complètement hermaphrodite, ou bien des formes moyennes à des individus exclusivement mâles; ces derniers ne font pas non plus défaut dans notre pays.

Si nous considérons cette plante riche en forme andro-monoïques *provisoirement* comme une *race intermédiaire*, et si nous comparons ses propriétés avec celles de *Trifolium pratense quinquefolium*, une race que M. DE VRIES a décrite le premier et qui fut encore examinée dans tous ses détails par Mlle. TAMMES [1]), de sorte que ses propriétés sont connues de la facon la plus complète, nous pouvons nous demander quelles particularités nous observerions chez *Heracleum* si sa forme monoïque représentait une *race intermédiaire*.

Nous devrions alors observer:

1°. qu'un individu vigoureusement développé, p. ex. une plante portant des ombelles du premier au 4^{me} ordre, produit plus de fleurs mâles qu'une autre qui n'a pas pu aller plus loin que la formation d'ombelles du premier et du 2^{me} ordre;

2°. que des plantes croissant sur un sol fertile produisent en moyenne une plus grande proportion de fleurs mâles, par rapport aux fleurs hermaphrodites, que les plantes croissant sur un terrain aride;

3°. que les plantes mâles n'apparaissent qu'à une époque où la plante est devenue vigoureuse, et que leur nombre augmente à mesure que l'individu devient plus fort, pour diminuer de nouveau à partir du moment où la plante a atteint son complet développement; enfin

4°. que dans chaque ombelle et dans chaque ombellule, qui contient

[1]) *Bot. Zeit.*, 1ste Abt., Heft XI, 1904.

les deux espèces de fleurs, les fleurs mâles s'observent de préférence aux endroits qui sont les plus avantageux au point de vue de la nutrition.

Or il n'est pas difficile de faire voir que l'observation *ne confirme pas* l'exactitude de ces quatre points.

Considérons d'abord le n⁰ 4.

Il n'y a pas à douter que, exception faite pour les ombellules ou fleurs terminales dont nous avons parlé plus haut, les ombellules périphériques occupent, au point de vue de la nutrition, une situation plus avantageuse que celles du milieu de l'ombelle. Cet avantage ne se manifeste pas seulement par le fait, que les ombellules centrales sont moins riches en fleurs que les ombellules périphériques, mais nous voyons aussi que les fleurs deviennent de plus en plus petites, à mesure qu'elles sont plus éloignées du bord; bien souvent les fleurs centrales n'atteignent pas leur développement normal, ou la fructification ne s'opère pas. Dans ces ombelles nous observons exactement la même chose que dans les inflorescences allongées, comme celles de *Capsella Bursa pastoris* ou *Pisum sativum*, où les dernières fleurs, au sommet de l'inflorescence, ne se développent plus complètement à cause de la nutrition insuffisante. Du reste toute ombellule, qu'elle soit mixte ou simplement hermaphrodite, fournit l'occasion de remarquer que les fleurs périphériques sont mieux développées que les fleurs centrales.

Or chez toutes les Ombellifères indistinctement nous observons:

que les ombellules périphériques conservent le plus longtemps leur caractère hermaphrodite,

que les fleurs mâles commencent toujours par apparaître au centre de l'ombelle,

que là où les ombelles sont mixtes, le nombre des fleurs hermaphrodites diminue toujours de la périphérie vers le centre,

que les ombellules intérieures sont souvent déjà entièrement mâles quand les ombellules externes contiennent encore des fleurs hermaphrodites, et que partout, sauf chez *Oenanthe fistulosa*, *Sanicula europaea* et *Astrantia*, les fleurs marginales des ombellules sont hermaphrodites et les fleurs centrales mâles [1]).

[1]) Il me semble qu'il y a moyen de trouver une explication pour l'écart que présentent ces espèces. Mais dans cette courte communication je ne saurais entrer dans des considérations à ce sujet. Je compte y revenir à une autre occasion, en exposant les différences entre les espèces qui se présentent dans notre pays, et celles que l'on rencontre dans d'autres parties de l'Europe.

En d'autres mots nous pouvons dire *que dans l'ombelle aussi bien que dans l'ombellule les fleurs hermaphrodites occupent toujours la place la plus favorable au point de vue de la nutrition.*

Il est clair que les ombellules et fleurs terminales sont placées d'une façon éminemment favorable pour la nutrition; il est donc facile d'expliquer comment il se fait qu'une ombellule terminale est souvent plus riche en fleurs hermaphrodites que les autres ombellules du centre, et pourquoi en général la fleur terminale de l'ombellule est hermaphrodite.

Que cette situation est de beaucoup la plus favorable, on peut le conclure encore de cette circonstance, que bien souvent la fleur terminale est la seule hermaphrodite de toute l'ombellule. Chez *Meum athamanticum* p. ex. on observe très souvent, que dans les ombellules du second ordre les 6 à 8 ombellules internes ne contiennent absolument pas de fleurs marginales hermaphrodites: la seule fleur hermaphrodite de ces ombellules est la fleur terminale. [1])

Nous trouvons donc ici précisément le contraire de ce que nous observerions, si la plante andro-monoïque représentait une race intermédiaire comme *Trifolium pratense quinquefolium.* Ce n'est pas la fleur *mâle* — l'*anomalie* — que l'on rencontre de préférence sur les meilleures places, mais la fleur *hermaphrodite,* et en examinant de plus près les points 1, 2 et 3, dont il a été question plus haut, nous reconnaîtrons encore mieux combien cette fleur *hermaphrodite* est soumise à l'influence des conditions nutritives, et se comporte à tous les points de vue comme un caractère, qui se trouve dans un état semi-latent vis à vis de l'état actif de l'anomalie.

J'ai eu tantôt déjà l'occasion de faire remarquer, que chez toutes les Ombellifères andro-monoïques l'ombelle de premier ordre présente l'anomalie au plus faible degré.

Chez beaucoup de formes la fleur mâle s'observe en premier lieu dans les ombelles du second ordre, chez d'autres dans celles du troisième, et il y en a même où ce sont les ombelles du quatrième ordre où la fleur mâle se rencontre pour la première fois.

Là où ces fleurs s'observent déjà dans les ombelles du premier ordre, leur nombre est toujours plus restreint que dans les ombelles du second ordre ou d'ordre plus élevé.

[1]) Cela rappelle ce que l'on observe chez *Echinophora spinosa* (voir plus haut).

On voit donc que l'ombelle de premier ordre conserve, chez toutes les Ombellifères andro-monoïques, le plus longtemps le caractère pur de l'espèce.

Si nous songeons maintenant à ce que l'ombelle du premier ordre est en même temps l'ombelle terminale de la plante et occupe, à l'extrémité de l'axe principal, une situation particulièrement favorable, au point de vue de la nutrition, cette circonstance ne doit plus nous étonner, après ce que je viens de dire à propos du point 4; nous y trouvons une confirmation de l'opinion déjà exprimée, que *la fleur hermaphrodite, se trouvant dans un état latent par rapport à l'anomalie, se présente de préférence dans les ombelles le mieux situées.*

Mais en même temps nous pouvons admettre maintenant, que pendant la floraison de l'ombelle terminale, floraison qui ne commence qu'après le complet développement végétatif de cette ombelle, la plante est dans la période de croissance la plus active, une période où elle peut faire servir une bonne partie de ses matériaux nutritifs au développement de son ombelle terminale; tandis que toutes les ombelles qui s'ouvrent plus tard se trouvent dans des conditions moins favorables, en premier lieu à cause de leur situation sur des axes latéraux du deuxième ordre ou d'ordre plus élevé, et en second lieu parce qu'une très grande partie des matériaux nutritifs est destinée à faire mûrir les fruits de la première ombelle, pendant que les ombelles du second ordre ou du moins plus élevées sont encore en voie de formation. Ceci explique pourquoi, dans l'ombelle de second ordre, la fleur hermaphrodite semi-latente ne prédomine plus autant que dans l'ombelle terminale, et comment il se fait que, dans les ombelles du troisième et du quatrième ordre, elle cède de plus en plus le pas au caractère de la race.

Cela explique en même temps comment il se fait que, chez des exemplaires particulièrement vigoureux, les fleurs mâles n'apparaissent que dans les ombelles du troisième ordre, et pourquoi on voit souvent, chez *Sium latifolium*, *Daucus Carota* et d'autres espèces encore, apparaître vers la fin de l'été, quand le développement de la plante a déjà dépassé son plus haut point, des fleurs mâles et même des ombelles mâles, chez des individus qui ont produit exclusivement des fleurs hermaphrodites dans les ombelles du premier et du second ordre, ou même du premier, du second et du troisième ordre.

M. Mac Leod a déjà fait l'observation que les individus vigoureux produisent plus de fleurs hermaphrodites que les exemplaires chétifs.

Dans ses notes sur *Aegopodium Podagraria* il dit, que chez les exemplaires fortement développés les ombelles du premier rang sont constituées presque exclusivement par des fleurs hermaphrodites, et chez ceux dont le développement est très fort il en est de même de celles du second rang; tandis que chez les individus ordinaires les ombellules des ombelles du premier rang sont composées en partie de fleurs mâles, et les ombelles du second rang uniquement de fleurs mâles. M. Schulz a fait la même observation à propos de *Torilis Anthriscus* et de *Pimpinella saxifraga*, et j'ai pu m'assurer personnellement de l'exactitude du fait chez *Pimpinella magna*, *Aegopodium Podagraria*, *Aethusa Cynapium*, *Astrantia major* et d'autres encore.

Si l'on examine enfin le rapport numérique des deux formes de fleurs dans les ombelles de ces espèces-là, que l'on rencontre en grandes quantités sur des terrains de diverse composition et de diverse fertilité, l'examen apprend immédiatement que le nombre des fleurs hermaphrodites est notablement plus grand à un endroit fertile qu'à un endroit aride. *Anthriscus sylvestris* et *Chaerophyllum temulum* sont des plantes très communes dans notre pays, dans des terrains arénacés (à la lisière des dunes) aussi bien que dans les terrains argileux fertiles. On peut juger le mieux de ces deux plantes par la composition des ombelles du deuxième ordre.

Pour *Anthriscus sylvestris* la composition moyenne est:

	sable	argile
6 ombellules extérieures	4 à 5 ☿ + 11 à 13 ♂	7 à 10 ☿ + 3 à 4 ♂
7 ombellules intérieures	2 à 4 ☿ + 8 à 11 ♂	6 à 7 ☿ + 4 à 7 ♂
Pour *Chaerophyllum temulum*:		
ombellules extérieures	15 ☿ + 10 ♂ + 1 ☿	20 ☿ + 7 ♂ + 1 ☿

tandis que les deux ombellules les plus rapprochées du centre sont entièrement mâles chez les plantes croissant sur du sable.

Ces résultats sont donc parfaitement d'accord avec mes observations relatives à l'influence de la fertilité du sol sur l'apparition de fleurs chasmogames chez *Ruellia tuberosa* à Batavia, et avec celles de M. Goebel sur les fleurs chasmogames chez *Impatiens noli tangere* en des endroits de fertilité différente près d'Ambach. [1])

---

[1]) Goebel. Die kleistogamen Blüten und die Anpassungstheoriën. *Biol. Centralbl.*, Bd. XXIV, N°. 24, pag. 770.

Il résulte donc de tout ce que je viens de communiquer, qu'à l'état sauvage les Ombellifères andro-monoïques présentent le caractère de races intermédiaires, notamment de telles races, où le caractère de l'espèce, la fleur hermaphrodite, se trouve dans un état semi-latent.

En admettant cette hypothèse, on comprend pourquoi l'anomalie s'observe le moins dans l'ombelle terminale; pourquoi, une fois apparue, elle augmente numériquement dans les ombelles d'ordre plus élevé; pourquoi dans chaque ombelle le nombre de fleurs hermaphrodites diminue de la périphérie vers le centre; pourquoi dans chaque ombellule les fleurs hermaphrodites occupent le bord, tandis que les fleurs mâles sont situées au centre; pourquoi, chez les espèces où il y a une om bellule terminale, cette ombellule contient un nombre relativement plus grand de fleurs hermaphrodites que les ombellules environnantes; et enfin pourquoi, quand il y a parmi les ombellules une fleur terminale, cette fleur est généralement hermaphrodite et le reste, même quand l'élément mâle devient de plus en plus important dans les ombellules, au point qu'on la trouve encore dans des ombellules où toutes les fleurs marginales hermaphrodites ont été remplacées par des fleurs mâles.

Bien que je croie qu'il y a beaucoup à dire en faveur de ma manière de voir, je sais parfaitement que ce n'est que par des expériences de culture et par un étude statistique que l'on pourra obtenir la *certitude* à l'égard de la véritable nature de la race, au sujet de l'influence de la variabilité fluctuante sur les rapports numériques entre les fleurs hermaphrodites et mâles, ainsi que sur la question de savoir si en certains endroits il existe des variétés ou des races intermédiaires différentes d'une seule et même Ombellifère, et sur d'autres questions qui s'y rapportent.

Mais cette considération ne m'a pas retenu de communiquer mes observations, bien que cette communication ne doive être considérée que comme un exposé des motifs pour lesquels il serait à souhaiter que l'on fasse des expériences de culture. Je crois qu'il n'est pas inutile d'exposer ces motifs: en premier lieu parce qu'ils constituent un argument en faveur de ma manière de voir concernant le caractère de race de beaucoup de plantes cléistogames, et puis parce qu'à mon avis on peut positivement s'attendre à ce que, à l'état sauvage, d'autres plantes encore que les végétaux cléistogames et monoïques présentent le caractère de races qui ont pris naissance par mutation; de sorte que ce que je viens de communiquer servira probablement à attirer l'attention plus vivement sur de pareilles plantes.

Il va de soi que de pareilles expériences de culture dureront quelques années.

Dans l'Ergänzungsband der Flora 1905, Heft 1, p. 214, M. Goebel communique, comme suite à son travail „Die kleistogamen Blüten und die Anpassungstheorien", les nouveaux résultats de ses expériences de culture avec des espèces cléistogames de *Viola*. Ces résultats confirment l'opinion, déjà antérieurement exprimée, que l'apparition d'une fleur cléistogame ou chasmogame dépend absolument des *conditions nutritives*. Si ces conditions sont favorables on voit apparaître la fleur chasmogame; dans le cas contraire, c'est la fleur cléistogame qui apparaît.

J'ai déjà exposé, dans mon article précédent, mes objections contre cette manière de voir; je me contenterai donc maintenant de faire remarquer que l'influence des conditions nutritives se manifeste en ceci que, quand les conditions sont favorables, le caractère semi-latent peut se développer, tandis qu'il est arrêté dans son développement quand les conditions sont défavorables.

Si donc dans les expériences de M. Goebel la floraison chasmogame est empêchée quand la plante se trouve dans des circonstances défavorables, cela tient à ce que *Viola* appartient à une race intermédiaire où la fleur chasmogame se trouve dans un état semi-latent. Si la *Viola* cléistogame appartenait à une des autres races intermédiaires, p. ex. une race comme la forme gyno-monoïque de *Satureja hortensis* ou *Trifolium pratense quinquefolium*, où l'anomalie (la fleur femelle et la feuille composée) se trouve dans un état semi-latent, des conditions nutritives favorables augmenteraient le nombre des fleurs anomales, c. à d. *cléistogames*, tandis que ce seraient les fleurs *chasmogames* dont la proportion serait augmentée si les conditions nutritives étaient désavantageuses.

CRISTAUX MIXTES DANS DES SYSTÈMES TERNAIRES

(Deuxième communication.)

PAR

F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Introduction.

J'ai traité dernièrement [1]) les états d'équilibre qui peuvent se présenter dans des systèmes de trois substances, quand deux de ces substances forment ensemble des cristaux mixtes.

Je m'occuperai à présent du cas où il se forme des cristaux mixtes ternaires, puisque ce cas est théoriquement le plus général. On peut se figurer, en effet, que la cristallisation d'une solution, ou la solidification d'une fonte, donnent naissance, non à une des substances pures, mais à de pareils cristaux mixtes. Ainsi p. ex. les fontes ternaires ne déposeront pas la substance A, mais le cristal mixte AB_xC_y, où x et y dépendent de la composition de la fonte. Dans ce cas général on peut d'ailleurs supposer que x et y restent tellement petits, qu'expérimentalement il ne se dépose que la substance pure A, et que x et y n'ont plus qu'une signification théorique; alors la lacune dans la série des cristaux mixtes est aussi grande que possible.

Quand on se place à ce point de vue, le cas où il n'existe de cristaux mixtes que dans un des trois systèmes binaires est impossible en théorie, mais non en pratique; voilà pourquoi j'ai examiné ce cas en détail dans mon travail précédent sur ce sujet. Mais au point de vue expérimental on peut aussi imaginer le cas où il n'existe de cristaux mixtes que dans deux des trois systèmes binaires, p. ex. où A forme des cristaux mixtes avec B et avec C, mais non B avec C, et où il n'y a pas de cristaux mixtes ternaires. Mais je ne m'occuperai pas de ce cas en ce

[1]) Ces *Archives*, (2), 11, 53, 1906.

moment, puisqu'on peut le considérer comme un cas particulier du cas plus général, où il y a au contraire des cristaux ternaires, et qu'il peut en être déduit.

Dans les considérations qui vont suivre, nous aurons à nous figurer deux surfaces. L'une est la surface ζ des liquides, l'autre la surface ζ des cristaux mixtes. Je les distinguerai comme surfaces ζ_l et ζ_m. Aussi longtemps que les liquides ne peuvent pas se séparer en deux couches, la surface ζ_l est convexe-convexe vers le bas en tous ses points; c'est ce que j'admettrai donc dans ce qui va suivre.

Les fontes ternaires déposeront des cristaux mixtes de composition $A_x B_y C_{1-x-y}$, et à ce propos il se présente deux possibilités. Il peut arriver notamment que x et y prennent toutes les valeurs possibles comprises entre 0 et 1. Mais on peut se figurer aussi que la miscibilité de A, B, C soit limitée, de sorte x et y ne prennent pas toutes ces valeurs. Quand il peut se former des cristaux mixtes en toutes proportions, la surface ζ_m est évidemment convexe-convexe vers le bas en tous ses points; mais quand la miscibilité est limitée, c. à d. quand il y a une lacune dans la série des cristaux mixtes, la surface ζ_m doit présenter un pli.

Nous avons à présent à comparer entr'elles les situations des deux surfaces ζ. Si nous élevons une perpendiculaire en un point du triangle, le point d'intersection avec la surface ζ_l fait connaître la valeur de la fonction ζ, pour un liquide dont la composition est p. ex. $A_x B_y C_{1-x-y}$; le point d'intersection avec la surface ζ_m donne cette valeur pour des cristaux mixtes de même composition. Si nous représentons ces valeurs par ζ_l et ζ_m, et que nous appelons η_l et η_m les entropies, nous avons:

$$\frac{\partial \zeta_l}{\partial T} = -\eta_l \quad \text{et} \quad \frac{\partial \zeta_m}{\partial T} = -\eta_m. \tag{1}$$

Or en général η_l sera plus grand que η_m, car on peut bien admettre qu'il faut apporter de la chaleur pour faire passer, par voie réversible, les cristaux mixtes $A_x B_y C_{1-x-y}$ en liquide de même composition. En général ces cristaux mixtes ne peuvent évidemment pas être en équilibre avec ce liquide; j'y reviendrai dans la suite.

Il résulte des équations (1) que, quand la température s'élève, les deux surfaces s'abaissent, la surface ζ_l plus rapidement que la surface ζ_m. Aux températures élevées il faut donc que la surface ζ_l soit la plus basse, et alors tous les mélanges sont fondus. Mais aux basses

températures c'est la surface ζ_m qui est située au-dessous de l'autre et les mélanges ne peuvent exister qu'à l'état solide, c. à d. comme cristaux mixtes.

Nous aurons donc à distinguer trois cas dans les cristaux mixtes ternaires:

I. Les trois substances sont miscibles en toutes proportions.

II. Les trois substances ne sont pas miscibles en toutes proportions; il y a une lacune.

III. Il peut se présenter des cristaux mixtes de deux espèces.

Cristaux mixtes ternaires.

1. *Les trois substances sont miscibles en toutes proportions.*

Dans ce cas la surface ζ_m est convexe-convexe vers le bas en tous ses points; elle est donc comparable à tous les points de vue à la surface ζ_l. Il y a à considérer ici quatre sous-cas, et nous baserons la division sur les types des trois systèmes binaires. Ainsi que nous l'avons vu antérieurement, il y a à distinguer trois types dans les systèmes binaires qui donnent, par solidification, une série continue de cristaux mixtes; ce sont:

Type 1. Les points de solidification de tous les mélanges sont compris entre les points de congélation des deux composantes.

Type 2. La courbe de solidification continue présente un maximum.

Type 3. La courbe de solidification continue présente un minimum.

On conçoit aisément qu'il peut se présenter de nombreuses combinaisons de ces types; ainsi p. ex. les trois systèmes binaires peuvent appartenir au type 1; ce cas, je l'appellerai le type 1.1.1; ou bien l'un des systèmes binaires peut appartenir au type 1, le second au type 2 et le troisième au type 3; c'est ce que je nommerai le type 1.2.3.

Voici donc les différents types à distinguer:

Type 1.1.1; type 1.1.2; type 1.1.3; type 1.2.2; type 1.2.3; type 1.3.3; type 2.2.2; type 2.2.3; type 2.3.3; type 3.3.3.

Nous considérerons successivement chacun de ces types, et nous en examinerons quelques-uns un peu plus en détail.

J'ai déjà fait observer précédemment qu'il n'y a pas véritablement de différence entre la déduction des équilibres dont nous nous occupons

ici, et des équilibres entre liquide et vapeur, dont je me suis occupé auparavant. Aussi reconnaîtra-t-on que les figures, que je déduirai dans la suite, s'accordent parfaitement avec celles que j'ai obtenues antérieurement pour les tensions de vapeur.

Mais à cette époque je n'ai considéré ces équilibres entre liquide et vapeur que d'une façon très générale et je n'ai déduit que quelques diagrammes, sans baser mes considérations sur une subdivision en types. Or voici la subdivision en types que l'on pourrait admettre pour les systèmes binaires; elle correspond absolument à la subdivision précédente:

Type 1. Les points d'ébullition de tous les mélanges sont compris entre ceux des deux composantes.

Type 2. La courbe d'ébullition continue présente un maximum.

Type 3. La courbe d'ébullition continue présente un minimum.

On retrouve alors pour les systèmes binaires les mêmes combinaisons de types que nous avons considérées pour les cristaux mixtes ternaires. Les trois types 1, 2 et 3 supposent évidemment que la pression reste constante. Si la température reste constante, c'est la tension de vapeur que l'on doit considérer comme variable. On a alors pour le type 1: que les tensions de vapeur de tous les mélanges sont comprises entre celles des deux composantes; de même, pour les types 2 et 3, on n'a qu'à remplacer „point d'ébullition" par „tension de vapeur".

Les figures suivantes 1, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 et 22 peuvent donc avoir trois significations différentes.

En premier lieu on peut leur donner la signification qu'elles ont ici, notamment de représenter des états d'équilibre entre cristaux mixtes ternaires et leurs fontes. Les flèches sur les côtés des triangles indiquent alors dans quelle direction la température de solidification s'élève.

En second lieu on peut admettre qu'elles représentent les équilibres entre liquides ternaires et leurs vapeurs, sous pression constante. Alors les flèches indiquent dans quel sens les points d'ébullition s'élèvent.

Enfin, en troisième lieu, les figures peuvent représenter les équilibres entre liquide et vapeur à température constante, et alors les flèches font connaître le sens dans lequel les tensions de vapeur vont en augmentant.

Dans la suite je parlerai uniquement de cristaux mixtes; mais le lecteur peut tout aussi bien considérer ce qui suit comme le développe-

ment de mes travaux précédents sur les tensions de vapeur. D'ailleurs, dans son „Lehrbuch der Allgemeinen Chemie" (II², 1005), M. Ostwald a déjà complété et étendu dans ce sens mes travaux sur la tension de vapeur des mélanges ternaires.

Type 1 . 1 . 1.

Nous partons donc de l'hypothèse, que dans chacun des trois systèmes binaires les points de congélation de tous les mélanges sont compris entre ceux des composantes. Si nous partons d'une température très basse, la surface ζ_m est toute entière au-dessous de la surface ζ_l, de sorte que les mélanges ne peuvent exister qu'à l'état solide, c. à d. comme cristaux mixtes. Mais, à mesure que la température s'élève, les deux surfaces s'abaissent, et, comme la surface ζ_l se déplace plus rapidement que l'autre, on doit atteindre une certaine température où les deux surfaces se touchent.

J'ai supposé dans la figure 1 que le premier contact a lieu en *C*; à une température un peu plus élevée il y a donc une courbe d'intersection, qui se termine d'une part sur *AC*, d'autre part sur *BC*. Je n'ai pas représenté la projection de cette courbe; on doit se l'imaginer entre *ab* et *cd*. On peut maintenant mener des plans bitangents, qui touchent à la fois la surface ζ_l et la surface ζ_m; le roulement de ce plan bitangent fait naître deux courbes, dont l'une sur la surface ζ_l, l'autre sur la surface ζ_m. Les projections de ces deux courbes ont été représentées sur la figure par *ab* et *cd*. Comme la surface ζ_l

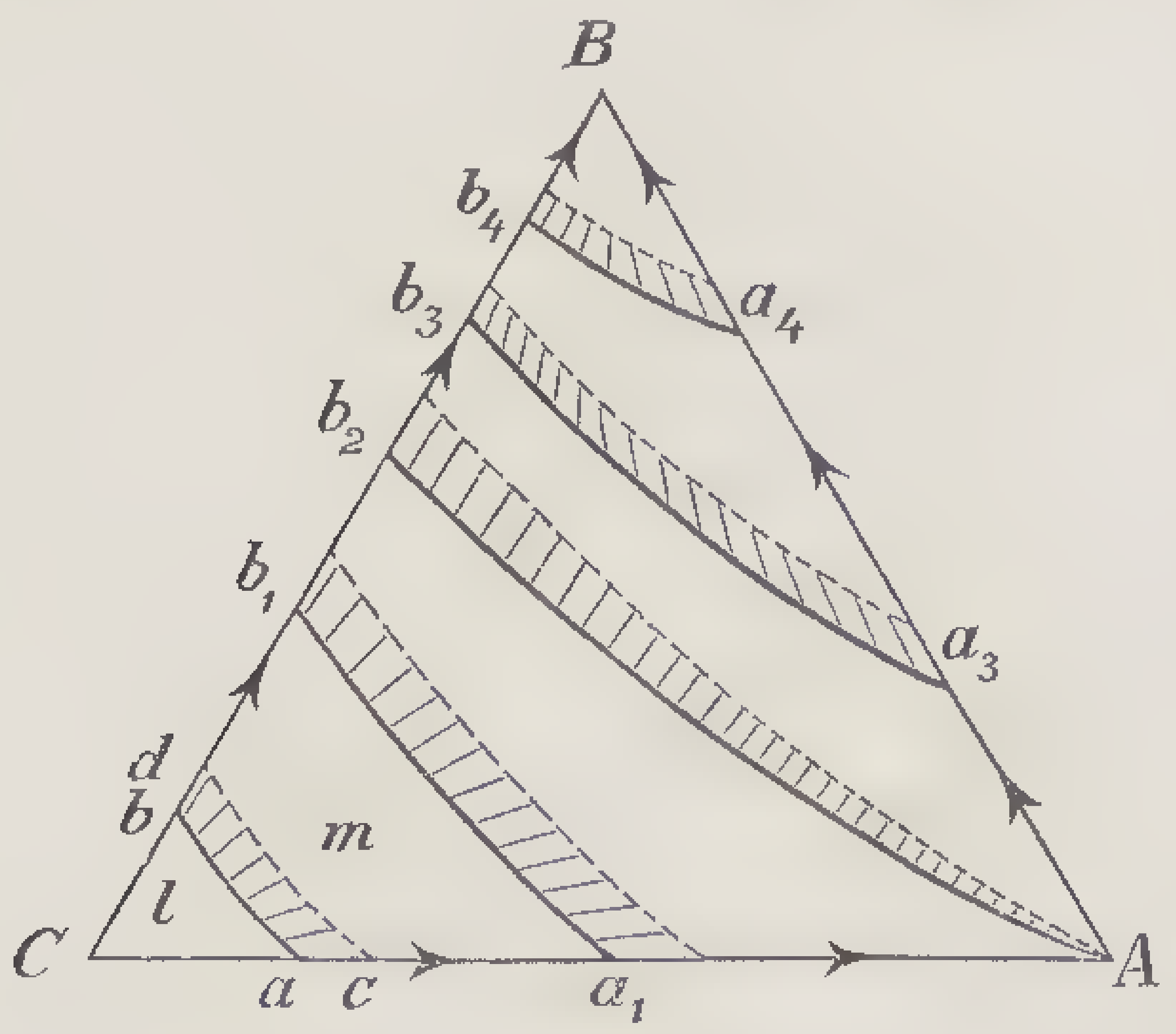


Fig. 1.

est la plus basse du côté du point *C*, *ab* est la projection de la courbe tracée sur la surface ζ_l, *cd* celle de la courbe sur ζ_m. Ces projections divisent le plan du triangle en trois parties (on doit faire abstraction pour le moment des autres courbes tracées dans la figure 1). Au-dessus de la partie *Cab* la surface ζ_l est la plus basse; les points situés dans cette région représentent donc des liquides. Au-dessus de la

partie *AcdB* c'est la surface ζ_m qui est la plus basse; les points de cette région-là représentent donc des cristaux mixtes. Il en est autrement au-dessus de la région *acdb;* celle-ci résulte du mouvement du plan doublement tangent, qui engendre une surface réglée. Je nommerai cette surface réglée *LM,* parce qu'elle touche les deux surfaces ζ_l et ζ_m. Or, au-dessus de la partie *abcd* c'est la surface réglée qui est située le plus bas, de sorte que les points de cette région représentent des complexes de liquide et cristaux mixtes. Dans cette partie j'ai tracé quelques lignes, dont chacune réunit un point de la courbe *ab* avec un point de la courbe *cd.* Ces lignes sont les projections des génératrices de la surface réglée *LM;* je les nommerai „lignes de conjugaison". Chaque cristal mixte de la courbe *cd* peut donc être en équilibre avec un liquide déterminé de la courbe *ab;* les deux phases qui peuvent coexister sont reliées par une ligne de conjugaison.

Comme la courbe *ab* fait connaître les compositions des liquides qui peuvent coexister avec des cristaux mixtes à la température considérée, je nommerai cette courbe „l'isotherme des liquides"; et à la courbe *cd* je donnerai le nom d'„isotherme des cristaux mixtes".

On peut donner à ces deux courbes d'autres noms encore. Quand on se déplace notamment en allant d'un des champs homogènes vers le champ hétérogène, on coupe une de ces courbes. Quand on part p. ex. du champ liquide *Cab,* on franchit la courbe *ab.* Aussi longtemps qu'on se trouve dans le champ *Cab,* le mélange est liquide; sur la courbe *ab* la solidification commence, de sorte que cette courbe peut encore être appelée l'*isotherme de solidification.* Pour des raisons analogues la courbe *cd* peut être appelée l'*isotherme de fusion.*

Nous emploierons donc les noms suivants:

Isotherme des liquides ou *isotherme de solidification* pour la courbe *ab*, et

Isotherme des cristaux mixtes ou *isotherme de fusion* pour la courbe *cd.*

Ainsi donc, à la température considérée:

1. Tous les mélanges sont liquides dans la portion *Cab.*
2. Tous les mélanges sont cristallins dans la portion *ABdc.*
3. Dans la bande hétérogène *abcd* on a affaire à des complexes de liquides et de cristaux mixtes; pour chaque liquide de la courbe *ab* il y a un cristal mixte de la courbe *cd* avec lequel il peut être en équilibre.

A mesure que la température s'élève la bande hétérogène *abcd*

s'éloigne de plus en plus de C; le champ liquide devient donc de plus en plus grand et le champ des cristaux mixtes diminue. A une certaine température l'isotherme des liquides sera arrivée en $a_1 b_1$; la courbe pointillée correspondante est l'isotherme des cristaux mixtes. Je dessinerai toujours en pointillé cette dernière isotherme, pour bien distinguer les deux courbes l'une de l'autre. A la température de fusion de la substance pure A, la bande hétérogène est Ab_2; les deux courbes limitant cette bande passent par A. On voit ainsi qu'à la température de fusion de A il y a encore toute une série de cristaux mixtes qui commencent à se liquéfier; ils sont situés sur l'isotherme de fusion; il y a de même toute une série de liquides qui commencent à se solidifier. A des températures plus élevées encore la bande hétérogène prend successivement les situations $a_3 b_3$, $a_4 b_4$ etc., et elle disparaît au point B, à la température de fusion de la substance B pure; au-dessus de cette température de fusion les mélanges n'existent donc qu'à l'état liquide.

En déduisant la fig. 1 nous avons supposé que C avait le point de fusion le plus bas et B le point de fusion le plus élevé; les flèches sur les côtés du triangle indiquent dans quelle direction la température s'élève. Au-dessous de la température de fusion de la substance C les mélanges ne peuvent exister qu'à l'état solide; au-dessus de la température de fusion de B ils sont tous liquides. Entre ces deux températures on peut avoir des liquides et des cristaux mixtes, et une certaine partie de ces liquides peut être en équilibre avec une certaine partie des cristaux mixtes.

Cette fig. 1 est tout à fait analogue à celle que j'ai donnée antérieurement [1]) pour les équilibres entre un liquide et sa vapeur.

Nous allons déduire à présent les équations différentielles des isothermes de fusion et de congélation. Nous poserons la composition du liquide égale à

$$x \text{ mol. } A,\ y \text{ mol. } B \text{ et } (1-x-y) \text{ mol. } C,$$

et celle des cristaux mixtes qui peuvent être en équilibre avec ce liquide, nous la représenterons par

$$x_1 \text{ mol. } A,\ y_1 \text{ mol. } B \text{ et } (1-x_1-y_1) \text{ mol. } C.$$

[1]) Ces *Archives*, 2, 7, 112, 1902.

Nous représenterons par ζ et η le potentiel thermodynamique et l'entropie d'une molécule-gramme du liquide, et par ζ_1 et η_1 les mêmes grandeurs pour le cristal mixte. Les conditions d'équilibre peuvent alors s'écrire:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial y} = \frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1}, \\ \zeta - x\frac{\partial \zeta}{\partial x} - y\frac{\partial \zeta}{\partial y} = \zeta_1 - x_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial x_1} - y_1\frac{\partial \zeta_1}{\partial y_1}. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Nous poserons:

$$r = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}, \; r_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^{\,2}}, \; s = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y}, \; s_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1 \partial y_1},$$

$$t = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}, \; t_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial y_1^{\,2}}.$$

Des équations précédentes on déduit:

$$[r\,(x-x_1) + s\,(y-y_1)]\,dx + [s\,(x-x_1) + t\,(y-y_1)]\,dy = \eta_{0\cdot 1}\,dT, \quad (2)$$

$$[r_1(x_1-x) + s_1(y_1-y)]\,dx_1 + [s_1(x_1-x) + t_1(y_1-y)]\,dy_1 = \eta_{1\cdot 0}\,dT. \quad (3)$$

où

$$\eta_{0\cdot 1} = \eta_1 - \eta + (x-x_1)\frac{\partial \eta}{\partial x} + (y-y_1)\frac{\partial \eta}{\partial y}$$

et

$$\eta_{1\cdot 0} = \eta - \eta_1 + (x_1 - x)\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1} + (y_1 - y)\frac{\partial \eta_1}{\partial y_1}.$$

Pour déduire de (2) l'équation différentielle de l'isotherme des liquides ou de solidification, on n'a qu'à poser $dT = 0$; on trouve ainsi:

$$[r\,(x-x_1) + s\,(y-y_1)]\,dx + [s\,(x-x_1) + t\,(y-y_1)]\,dy = 0. \quad (4)$$

On peut en tirer la valeur de $\frac{dy}{dx}$, c. à d. la direction de la tangente en chaque point de la courbe de solidification. Quant à l'équation différentielle de l'isotherme de fusion, elle est évidemment:

$$[r_1\,(x_1-x) + s_1\,(y_1-y)]\,dx_1 + [s_1(x_1-x) + t_1(y_1-y)]\,dy_1 = 0\,; \quad (5)$$

on connaît donc aussi la direction de la tangente en chaque point de cette isotherme-là.

Nous avons à nous occuper maintenant de la solidification d'un mélange ternaire. Dans la première partie de ce travail [1]), j'ai distingué deux espèces de solidification, savoir:

1. La *solidification de première espèce*, où la vitesse de transformation des cristaux mixtes déposés est infiniment petite. A chaque instant de la solidification il se dépose donc des cristaux mixtes qui sont en équilibre avec la fonte. Mais après leur dépôt ces cristaux ne changent plus de composition, de sorte que la phase solide se compose d'un conglomérat de cristaux mixtes de composition différente.

2. La *solidification de deuxième espèce*, où la vitesse de transformation des cristaux mixtes déposés est excessivement grande, de sorte que les cristaux mixtes déjà formés se transforment sans retard en d'autres, qui sont en équilibre avec la fonte. Dans ce cas la phase solide se compose à tout moment d'une seule espèce de cristaux mixtes.

Il va de soi que ces deux types doivent être considérés comme des cas limites, puisque jamais la solidification ne s'opérera entièrement de l'une ou de l'autre façon. Si le refroidissement est rapide, la solidification se rapprochera le plus de la première espèce, puisque les cristaux mixtes qui se forment n'ont pas alors le temps de se transformer. Mais quand on laisse la fonte se refroidir très lentement, et qu'on a soin d'agiter continuellement les cristaux mixtes formés, sous forme de fine poussière, avec la fonte, la solidification s'opérera à peu près d'après la seconde espèce.

Occupons-nous d'abord de la solidification de première espèce. S'il était possible d'enlever à la fonte les cristaux mixtes qui se séparent successivement, il se produirait une solidification de cette espèce. Cette solidification est comparable à une distillation, dans laquelle on laisse s'échapper continuellement la vapeur qui se forme. Dans mon travail sur les „tensions de vapeur de mélanges ternaires" [2]) j'ai traité cette distillation en détail, de sorte qu'en ce moment je n'ai plus qu'à

---

[1]) *Loc. cit.* p. 74.

[2]) Ces *Archives*, (2), 7, 134, 1902.

rappeler ce qu'il y a d'essentiel et que je renverrai à ce mémoire antérieur pour de plus amples développements.

Supposons que r représente un mélange ternaire (fig. 2). Aux températures comprises entre les points de solidification de B et C il y a une bande hétérogène. Comme les flèches de la fig. 1 indiquent le sens dans lequel la température s'élève, on voit que cette bande va de B vers C quand la température s'abaisse. Au commencement le point r de la fig. 2 est donc dans la région des liquides; c. à d. que le mélange r est liquide. Mais, la température s'abaissant, il vient un moment où l'isotherme de solidification de la bande aa_1 atteint ce point r: à cette température le mélange commence à se solidifier. Le liquide change de composition dans un certain sens et parcourt la ligne de solidification rtC, pendant que la température va toujours en s'abaissant. Lorsque la fonte en voie de congélation est arrivée p. ex. en t, les cristaux qui se forment ont la composition t_1. La droite tt_1 est une ligne de conjugaison de la bande bb_1. Quand on examine de plus près l'allure des courbes de distillation, on trouve ici encore que la tangente en un point de la courbe de solidification est la droite de conjugaison passant par ce point, c. à d. la droite qui joint le liquide aux cristaux mixtes avec lesquels il peut être en équilibre. Ainsi donc, les droites rr_1 et tt_1 doivent toucher en r et t la courbe $BrtC$.

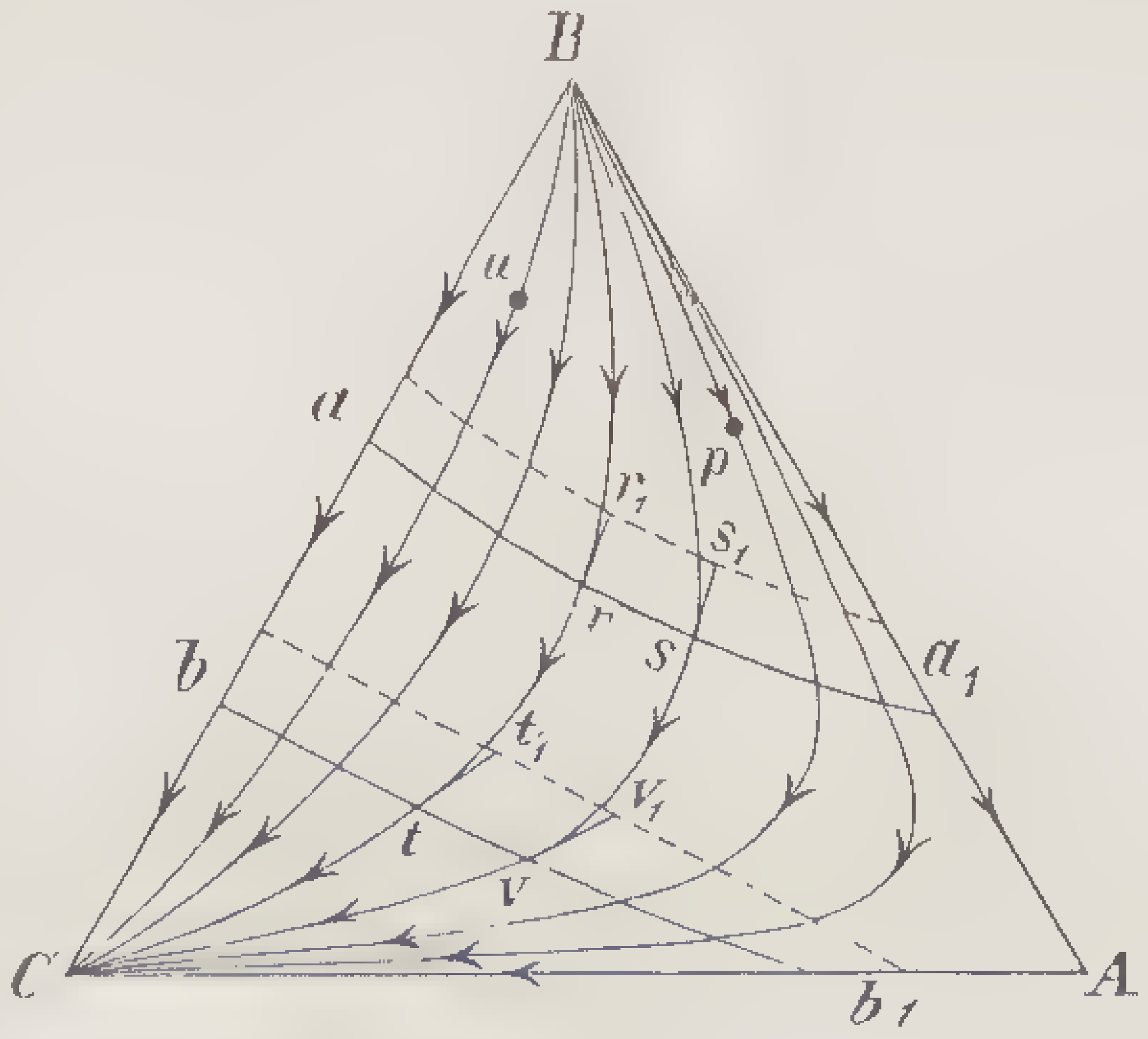


Fig. 2.

Prenons maintenant une autre fonte ternaire s. Celle-ci commence à se solidifier à la même température que r, mais elle parcourt néanmoins une toute autre courbe, notamment svC, qui ne saurait couper la première courbe rtC.

On reconnaît aisément que les courbes de solidification doivent former un faisceau, rayonnant de B vers C. En se congelant chaque liquide parcourt une courbe de ce faisceau, savoir celle sur laquelle il est situé. C'est ainsi que le liquide u parcourt la courbe uC; r parcourt la courbe rtC, s la courbe svC et p la courbe pC.

Ce faisceau de courbes de solidification est limité par les côtés du triangle; ceux-ci sont les voies de solidification des mélanges binaires.

Un mélange binaire BC p. ex. parcourt le côté BC de B vers C; un mélange binaire AB passe en se congélant de B vers A, et un mélange binaire AC change de composition en allant de A vers C.

Il résulte donc de ce qui précède que la température à laquelle la solidification commence dépend de la composition de la fonte; les fontes qui sont situées sur une même isotherme de solidification commencent à se congeler à la même température.

Je vais chercher maintenant l'équation différentielle des courbes de solidification. Comme nous avons admis qu'à chaque instant la fonte est en équilibre avec les cristaux mixtes qui se déposent, on a en vertu de (2):

$$[r(x-x_1)+s(y-y_1)]\,dx+[s(x-x_1)+t(y-y_1)]\,dy=\eta_{0\cdot 1}\,dT. \quad (6)$$

La composition du liquide est:

$$x \text{ mol. } A, \quad y \text{ mol. } B \text{ et } 1-x-y \text{ mol. } C;$$

et nous admettons qu'à la température T nous avons n fois cette quantité. A la température $T+dT$ la composition de la fonte sera $x+dx$ mol. A, $y+dy$ mol. B et $1-x-y-dx-dy$ mol. C, et on aura en tout $n+dn$ fois cette quantité. Les cristaux déposés se composent donc de dn mol. gr. dont la composition est:

$$\frac{ndx+xdn}{dn} \text{ mol. } A, \quad \frac{ndy+ydn}{dn} \text{ mol. } B,$$

$$1-\frac{ndx+xdn+ndy+ydn}{dn} \text{ mol. } C.$$

On a ainsi:

$$x_1=\frac{ndx+xdn}{dn}, \; y_1=\frac{ndy+ydn}{dn},$$

ou

$$(x_1-x)\,dn=ndx \quad \text{et} \quad (y_1-y)\,dn=ndy. \quad (7)$$

Par division on déduit de là:

$$\frac{dy}{dx}=\frac{y_1-y}{x_1-x}, \quad (8)$$

ce qui signifie que la tangente en un point de la courbe de solidification est la droite de conjugaison. Si l'on substitue dans (6) les valeurs de dx et dy fournies par (7), on obtient:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{-n\eta_{0 \cdot 1}}{r(x_1 - x)^2 + 2s(x_1 - x)(y_1 - y) + t(y_1 - y)^2}. \qquad (9)$$

Le dénominateur de (9) est positif aussi longtemps que $rt - s^2 > 0$, et tel est toujours le cas quand les mélanges liquides ne se séparent pas en deux couches.

Le numérateur aussi est positif, car

$$-\eta_{0 \cdot 1} = \eta + (x_1 - x)\frac{\partial \eta}{\partial x} + (y_1 - y)\frac{\partial \eta}{\partial y} - \eta_1$$

est l'augmentation d'entropie qui accompagne la fusion d'une molécule gramme d'une très grande quantité de cristaux mixtes.

Il s'ensuit que $\frac{dn}{dT}$ est positif, de sorte que n, c. à d. la masse liquide, diminue quand la température s'abaisse.

Si l'on introduit dans (6) la valeur de dy tirée de (8), on obtient une relation entre dx et dT; on obtient d'une façon analogue une relation entre dy et dT.

Nous allons examiner à présent la solidification de deuxième espèce; nous supposons donc que la vitesse de transformation des cristaux mixtes déposés est excessivement grande. Alors la composition de ces cristaux mixtes est telle qu'ils sont en équilibre avec la fonte. Nous admettons que le point r de la fig. 3 représente la composition d'un liquide; dans cette figure je n'ai pas dessiné les côtés du triangle. Aussi longtemps que r est situé dans le champ liquide, le mélange reste liquide; mais, à mesure que la température s'abaisse, la bande hétérogène se rapproche de ce point, et à une certaine température l'isotherme de solidification passe par le point r. Cette courbe a été représentée par 1 dans la fig. 3, de même que l'isotherme de fusion correspondante, qui a été pointillée. La droite rr_1 est une droite de conjugaison, de sorte que le liquide r peut coexister avec les cristaux mixtes r_1. Mais à cette température il ne s'est pas encore formé de cristaux mixtes, car la solidification ne fait que commencer. Ce n'est que quand la température

est devenue encore un peu plus basse que le point r a pénétré dans la bande hétérogène et qu'il se dépose des cristaux mixtes. Quand l'une des deux courbes 2 est l'isotherme de solidification et l'autre l'isotherme de fusion, et si ss_1 est la droite de conjugaison passant par r, s indique la composition de la fonte et s_1 celle des cristaux mixtes. La solidification s'achève quand l'isotherme de fusion passe par le point r; tel est le cas dans la figure pour la courbe pointillée 3; l'autre courbe 3 est l'isotherme de solidification correspondante et rt est une droite de conjugaison. Il résulte donc de ce qui vient d'être dit, que dans cette solidification la fonte parcourt la courbe rst et les cristaux mixtes la courbe $r_1 s_1 r$; les flèches indiquent le sens dans lequel la fonte et les cristaux mixtes changent de composition. Quand la fonte a atteint une composition déterminée, p. ex. s, les cristaux mixtes doivent avoir pris aussi une certaine composition s_1, et en général les rapports sont tels, que la droite qui relie le liquide aux cristaux mixtes passe par le point qui représente la composition initiale de la fonte. En outre, il est aisé de voir que l'on peut tracer une infinité de ces courbes dans le triangle; à chaque point il en correspond notamment deux, dont l'une indique la voie suivie par la fonte et l'autre la voie suivie par les cristaux mixtes.

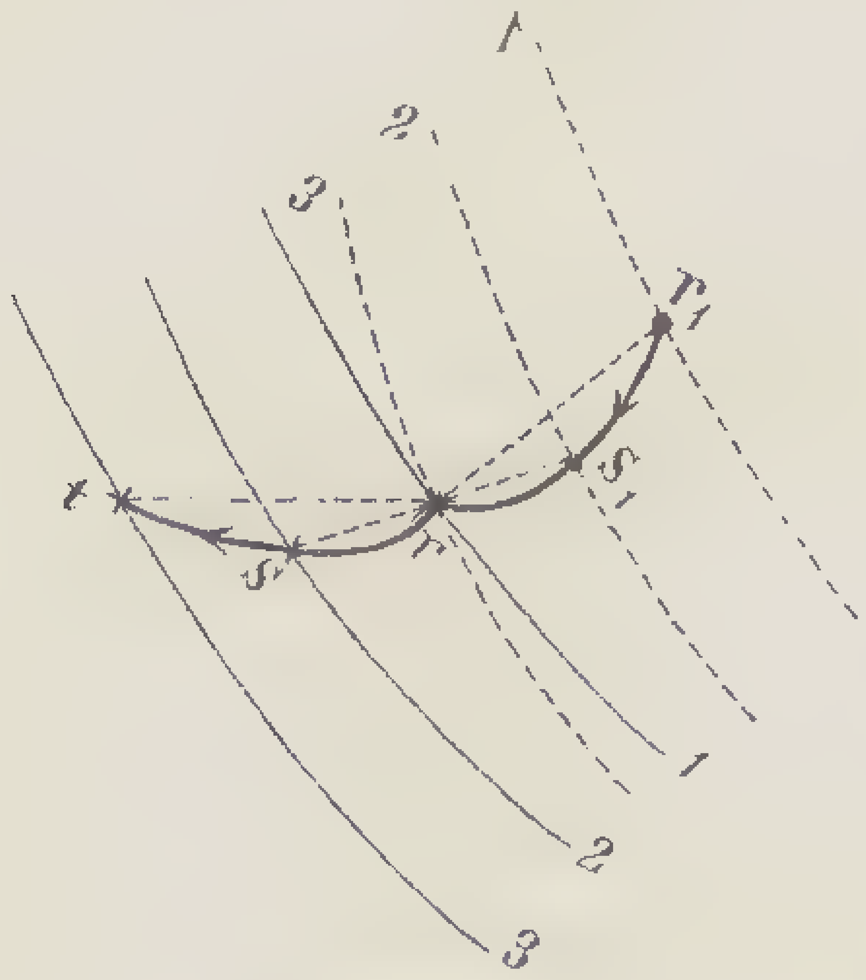


Fig. 3.

Voici comment on peut trouver les équations de ces courbes. Soit

$$X \text{ mol. } A, \quad Y \text{ mol. } B, \quad 1-X-Y \text{ mol. } C$$

la composition de la fonte qui doit se solidifier. Quand la fonte s'est solidifiée en partie, la composition du liquide est devenue x mol. A, y mol. B, $1-x-y$ mol. C, et celle des cristaux mixtes x_1 mol. A, y_1 mol. B et $1-x_1-y_1$ mol. C. Admettons de plus qu'une molécule-gramme de la fonte primitive a fourni n mol. gr. de liquide et n_1 des cristaux mixtes; nous avons alors:

$$n + n_1 = 1, \quad nx + n_1 x_1 = X, \quad ny + n_1 y_1 = Y. \tag{10}$$

Mais, comme le liquide et les cristaux mixtes sont en équilibre, nous

avons encore les trois équations (1), ce qui donne en tout six équations à sept variables, savoir n, n_1, x, x_1, y, y_1 et T. Pour chaque valeur de T les autres variables prennent ainsi une valeur bien déterminée; cela signifie qu'à chaque température on peut trouver la composition (xy) du liquide, celle ($x_1 y_1$) des cristaux mixtes, et le rapport des masses ($n : n_1$) de ces deux phases. Par élimination de n et n_1, (10) donne:

$$\frac{X-x_1}{x_1-x}=\frac{Y-y_1}{y_1-y},$$

ce qui exprime tout simplement, que la droite qui passe par les points xy et $x_1 y_1$ passe aussi par le point XY; c. à d. que dans cette solidification toutes les droites de conjugaison doivent passer par le point qui représente la composition initiale de la fonte; c'est ce que j'ai dit tantôt.

Ainsi donc, il existe entre ces deux genres de solidification une très grande différence, tant au point de vue de l'intervalle de solidification qu'au point de vue de la composition des cristaux mixtes. Les développements précédents suffiront à faire comprendre, que les formes et situations des courbes de solidification de seconde espèce sont indépendantes des divers types que nous avons à considérer. Mais il en est autrement des courbes de solidification de première espèce, qui présentent une allure variant d'un type à un autre.

Nous devons encore considérer une représentation dans l'espace. A cet effet nous allons mener un axe des températures perpendiculairement au plan du triangle ABC. Chaque point du triangle correspond à un mélange liquide et à des cristaux mixtes de même composition. Sur chaque perpendiculaire passant par ce point nous avons donc à nous figurer deux points, dont l'un représente le point de solidification de la fonte, l'autre le point de fusion des cristaux mixtes. Il est évident qu'en général le premier point est situé au-dessus du second; ce n'est que dans des cas particuliers que les deux points peuvent coïncider.

Si l'on élève de pareilles perpendiculaires en tous les points du triangle, on obtient deux surfaces. La surface supérieure fait connaître les points de solidification des fontes; je l'appellerai pour cette raison la surface de solidification. La surface inférieure, qui fait connaître

les points de fusion des cristaux mixtes, je l'appellerai la surface de fusion.

Nous obtenons ainsi une couple de surfaces conjuguées, qui n'ont que trois points de commun dans le cas du type 1.1.1, savoir les points correspondant aux composantes pures. Ces deux surfaces partagent en trois parties l'espace compris entre les faces du prisme triangulaire; la portion inférieure ne contient que des mélanges à l'état solide, c. à d. des cristaux mixtes; la portion supérieure uniquement des mélanges liquides. La partie comprise entre les deux surfaces est un espace hétérogène; chaque mélange de cette région se sépare en une fonte et des cristaux mixtes.

Si l'on veut trouver les états d'équilibre qui peuvent se présenter à une température déterminée, on doit mener un plan horizontal correspondant à cette température. Si ce plan coupe les deux surfaces, il y détermine deux courbes; l'intersection avec la surface de solidification est l'isotherme de solidification, celle avec la surface de fusion est l'isotherme de fusion. Les bandes hétérogènes peuvent ainsi être considérées comme les intersections de plans horizontaux et de l'espace hétérogène.

Les courbes de solidification de première espèce, représentant la variation de composition d'une fonte en voie de cristallisation, sont évidemment situées sur la surface de solidification. Dans le cas de la fig. 2 elles s'étendent sur cette surface de *B* vers *C*, c. à d. de la substance dont le point de fusion est le plus élevé vers celui dont ce point est le plus bas. Je n'ai figuré cette représentation dans l'espace, ni pour ce type-ci, ni pour les autres; le lecteur se l'imaginera aisément au moyen des bandes hétérogènes figurées.

Dans le cas considéré les deux surfaces ne se tiennent qu'aux trois points *ABC*. Mais en général elles se tiennent en tous les points représentant des liquides qui peuvent coexister avec des cristaux mixtes de même composition. Le lecteur rencontrera de pareils cas dans les types suivants.

Type 1.1.2.

Ici nous admettons donc que deux des systèmes binaires appartiennent au type 1, et le troisième au type 2. Ainsi que nous le verrons

tantôt, ce type peut encore se présenter de diverses manières, que nous examinerons plus loin.

Partons encore une fois d'une température assez basse pour que tous les mélanges soient solides. Alors la surface ζ_l est toute entière au-dessus de la surface ζ_m. A mesure que la température s'élève les deux surfaces se rapprochent l'une de l'autre, et nous supposons que le premier contact se produit sur la ligne limite C, de sorte que C est la substance qui fond à la température la plus basse. A des températures plus élevées les deux surfaces s'entrecoupent et il apparaît de nouveau une bande hétérogène. Cette bande part donc du sommet C du triangle (fig. 4), et elle s'éloigne de ce point par élévation de température. Si la substance B a un point de fusion plus élevé que A, la bande hétérogène passe d'abord par A, et ensuite par B, ainsi que le représente

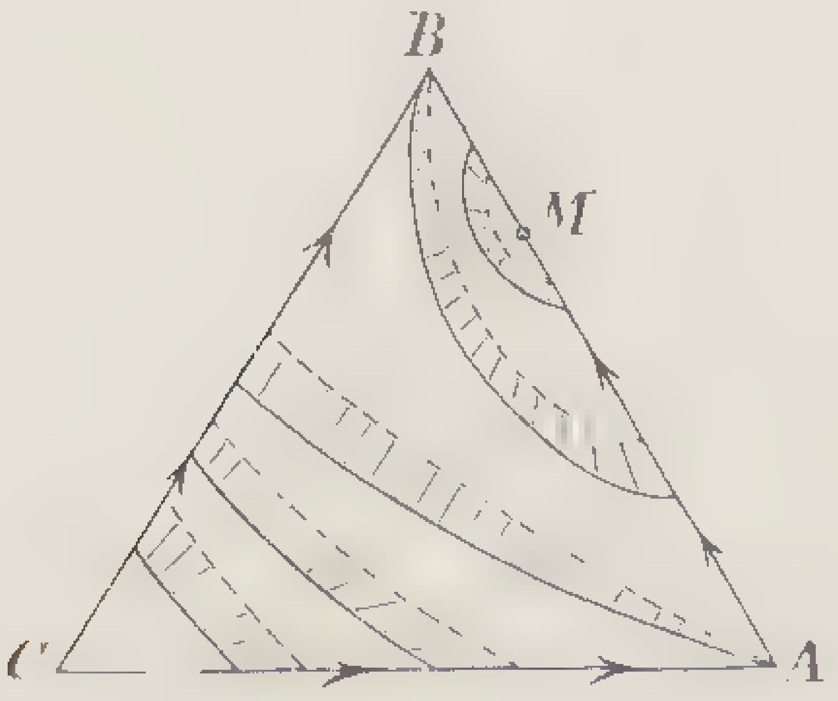


Fig. 4.

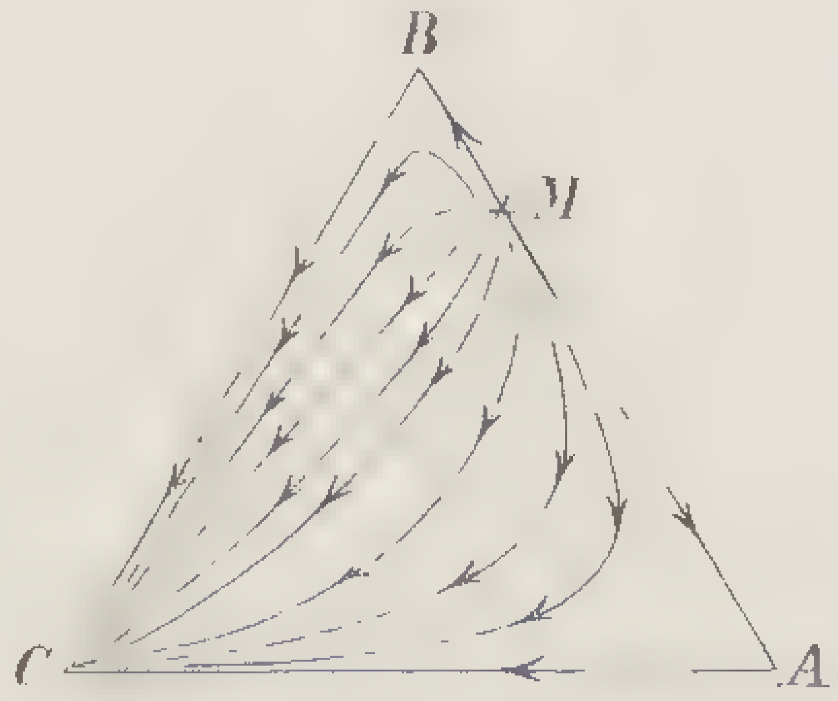


Fig. 5.

d'ailleurs la fig. 4. A des températures plus élevées encore la bande enveloppe le point M, qui représente les cristaux mixtes à point de fusion maximum. Dans cette figure et dans les suivantes, où sont indiquées les bandes hétérogènes, les flèches sur les côtés du triangle indiquent le sens dans lequel la température va en s'élevant; mais, dans les figures où sont représentées les courbes de solidification, les flèches font connaître le sens dans lequel la composition de la fonte change pendant la cristallisation. En déduisant l'allure des courbes de solidification de première espèce, on reconnaît aisément que l'on obtient quelque chose comme la fig. 5. Il y a notamment un faisceau de courbes de solidification, qui partent toutes du point M et se terminent en C. Cette allure résulte de la considération des bandes hétérogènes de la fig. 4, avec leurs isothermes de solidification et de fusion.

En déduisant les figures 4 et 5 nous avons supposé que, des trois substances pures, c'est la substance C qui a le point de fusion le plus

bas. Mais si nous admettons que le point de fusion de C est plus élevé que celui de A et B, les rapports sont tout autres, comme nous allons le voir. Nous partons de nouveau d'une température assez basse pour que la surface ζ_m soit située au-dessous de l'autre. A mesure que la température s'élève les deux surfaces se rapprochent l'une de l'autre, et si A a le point de fusion le plus bas, le premier contact des deux surfaces a lieu sur la ligne limite A; mais si c'est B qui a le point de fusion le plus bas, le contact se produit évidemment en premier lieu sur la ligne limite B. Admettons que c'est A qui fond à la plus basse température. Alors la première intersection des deux surfaces s'observe dans le voisinage de la ligne limite A, et on reconnaît aisément à la situation des deux surfaces que les deux courbes limites de la bande

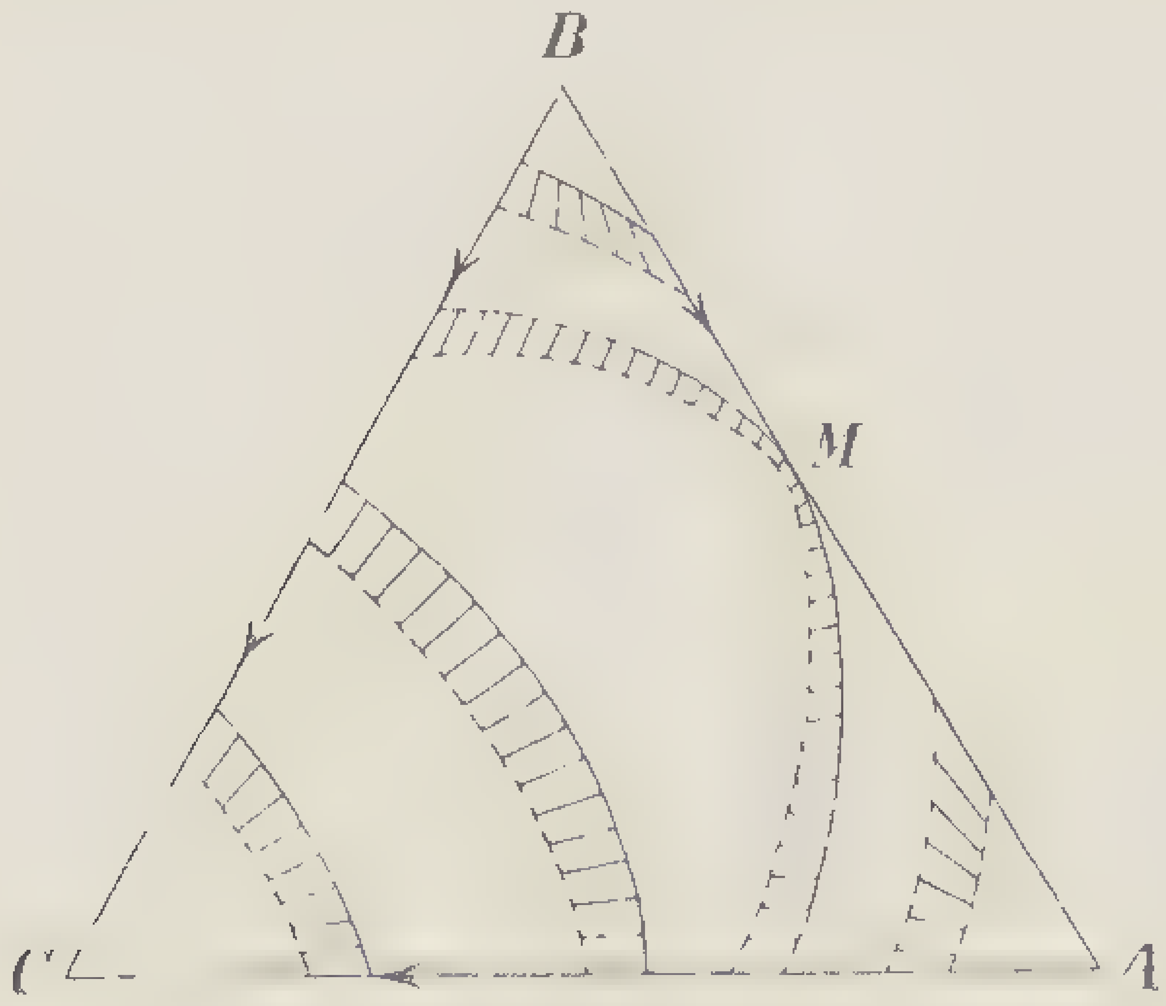


Fig. 6.

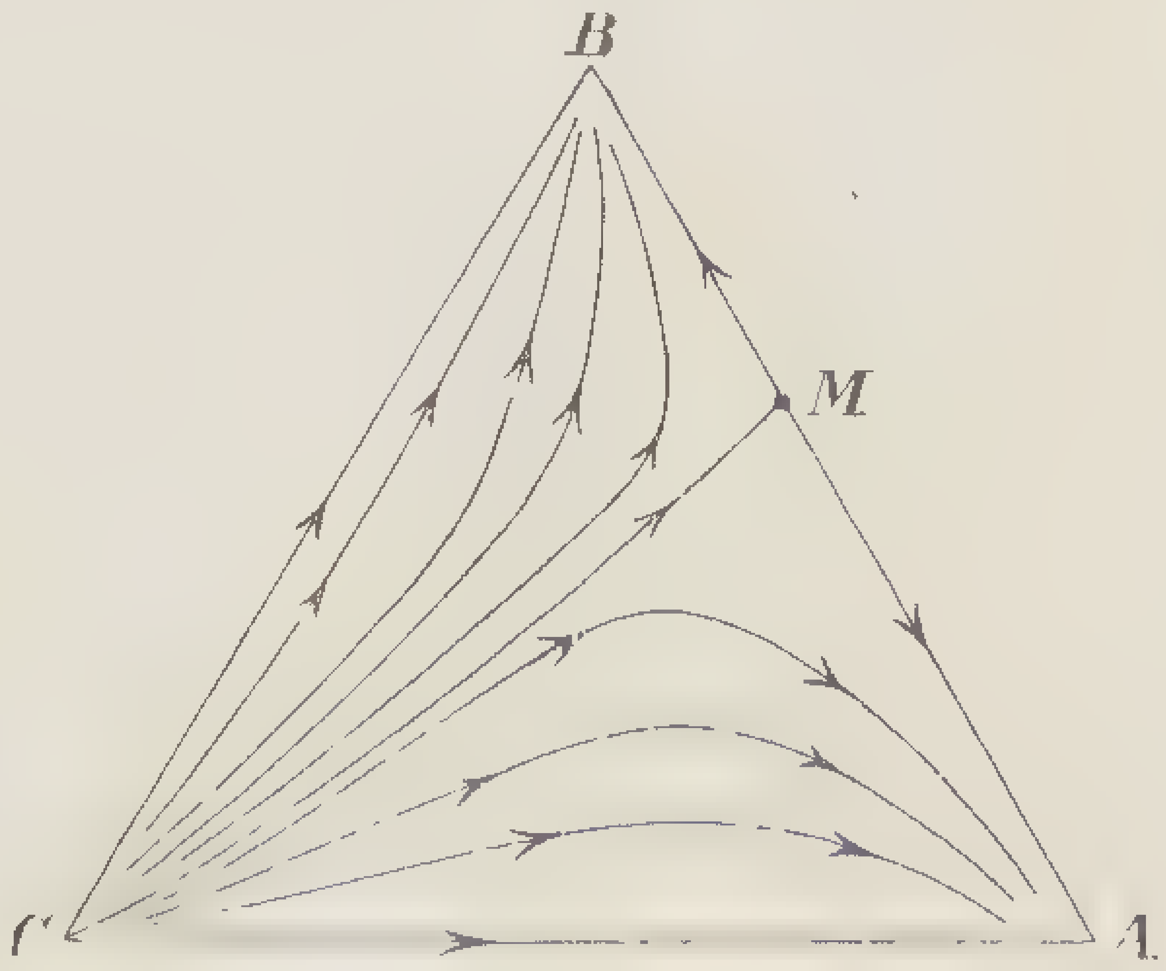


Fig. 7.

hétérogène, savoir l'isotherme de fusion et l'isotherme de solidification, doivent avoir l'allure indiquée, dans la fig. 6, par la bande hétérogène dans le voisinage du point A. Quand la température vient à dépasser le point de fusion de la substance B, il apparaît encore une bande hétérogène dans le voisinage du point B, ce qui fait que maintenant la région hétérogène se compose de deux parties, l'une voisine de A, l'autre de B. Le champ liquide aussi se compose de deux parties séparées, mais non le champ des cristaux mixtes. Quand la température s'élève, les deux portions vont en se rapprochant l'une de l'autre et, à la température maxima du système binaire AB, elles se fusionnent au point M.

Ainsi qu'on le reconnaît à la fig. 6, l'isotherme de solidification et l'isotherme de fusion sont tangentes en M au côté AB, une circonstance que l'on peut déduire des équations différentielles de ces courbes. On tire notamment de (4) l'expression

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{r(x-x_1)+s(y-y_1)}{s(x-x_1)+t(y-y_1)}, \qquad (10)$$

qui détermine en chaque point de l'isotherme de solidification la direction de la tangente. Pour plus de simplicité je remplacerai le triangle équilatéral de la fig. 6 par un triangle rectangle isoscèle, rectangle en C.

J'ai donné dans un travail précédent [1]) l'expression de ζ pour un liquide. La composition étant exprimée en molécules-grammes nous avons:

$$\zeta = \Sigma x\omega + RT\Sigma x\left[1 + log\frac{px}{RT\Sigma x}\right] + \int_0^p wdp. \qquad (11)$$

Si nous représentons la composition du liquide par x mol. A, y mol. B et $1-x-y$ mol. C, nous trouvons

$$r = RT\left\{\frac{1-y}{x(1-x-y)} + \mu_x''\right\} \qquad (12)$$

$$s = RT\left\{\frac{1}{1-x-y} + \mu_{xy}''\right\} \qquad (13)$$

$$t = RT\left\{\frac{1-x}{y(1-x-y)} + \mu_y''\right\}, \qquad (14)$$

où nous avons remplacé $\frac{1}{RT}\int_0^p \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}dp$ par μ_x'' etc.

Examinons maintenant le cas où un des systèmes binaires offre un maximum ou un minimum de température de solidification. Nous admettrons d'abord qu'il en est ainsi dans le système AC, de sorte qu'en ce point $x = x_1$, $y = 0$ et $y_1 = 0$. Si nous voulons déterminer la direction de la tangente à l'isotherme de solidification en ce point, nous avons à substituer ces valeurs dans (10). Il résulte de (12), (13) et (14) que r et s restent finis, mais que t devient infiniment grand et que $t(y-y_1)$ se rapproche d'une certaine valeur, bien déterminée. Il s'ensuit que $\frac{dy}{dx}$ s'annulle en ce point, de sorte que l'isotherme de solidification touche le côté CA. Dans la fig. 6 le point M, qui représente le liquide

[1]) Ces *Archives*, (2), 2, 169, 1899.

à température de solidification maxima, est situé sur le côté AB. En ce point $x = x_1$, $y = y_1$, $x + y = 1$ et $x_1 + y_1 = 1$. Les coefficients de r, s et t dans l'équation (10) sont nuls, tandis qu'il résulte de (12), (13) et (14) que r, s et t sont infiniment grands. On peut déduire de là que l'isotherme de solidification touche le côté BA en M.

Si l'on élève davantage la température, la bande hétérogène se détache du côté AB et aboutit maintenant tout simplement aux côtés AC et BC du triangle. Les deux portions du champ liquide se sont donc également fusionnées. En poursuivant l'élévation de température on voit la bande se déplacer vers le sommet C, où elle disparaît à la température de fusion de cette substance.

Il nous reste encore à trouver l'allure des courbes de solidification de première espèce; elles sont représentées par une figure dans le genre de la fig. 7. On déduit aisément de la fig. 6 que toutes les courbes de solidification doivent partir du point C; il résulte aussi de la situation des bandes hétérogènes, dans le voisinage des points A et B, que des courbes de solidification doivent aboutir en ces points. On aura donc deux faisceaux de courbes de solidification, émanant tous deux de C, et allant l'un vers A, l'autre vers B. Parmi toutes les courbes partant de C il y en a une qui va de C vers M. Cette courbe partage le triangle en deux et forme la limite entre les deux faisceaux, car chaque courbe de solidification de la partie CBM se dirige vers A et chaque courbe de CMA vers A. Si l'on a donc une fonte dont la composition est telle qu'elle est indiquée par un point de la région CBM, par cristallisation sa composition se déplace vers B, et elle ne sera entièrement solide qu'à la température de fusion de B. Un liquide de la région CMA change de composition en allant vers A, et la solidification s'achève à la température de solidification de cette substance.

Mais, si l'on a affaire à une fonte qui est indiquée par un point de la courbe de solidification CM, cette fonte change de composition en suivant la courbe vers M. Toutes les fontes binaires et ternaires cristallisent donc en changeant de composition, soit du côté de A, soit du côté de B; seules celles de la courbe CM se dirigent vers M.

En déduisant les figures précédentes 6 et 7 nous avons supposé que le point de fusion de C était plus élevé que celui de A et B. Mais il peut se présenter dans ce cas d'autres circonstances encore, que je me propose d'examiner. Nous commençons toujours par supposer que la

température soit assez basse, pour que la surface ζ_m soit toute entière au-dessous de ζ_l. Quand la température s'élève, il doit se produire un contact d'abord sur l'une, puis sur l'autre des deux lignes limites A et B; il apparaît donc des bandes hétérogènes dans le voisinage de A et B, ainsi que l'indique la fig. 6. Mais ces bandes séparées peuvent se rapprocher, par élévation de la température, d'une autre manière encore que le représente la fig. 6; il peut arriver notamment que les circonstances sont telles que le représentent les deux bandes 1 de la fig. 8. Là les deux surfaces se touchent à une température plus élevée encore; soit R la projection du point de contact. Ainsi que je le prouverai par un examen plus minutieux de la question, ce contact n'est pas tel qu'une des surfaces est située toute entière au-dessus de l'autre, mais il y a deux courbes d'intersection qui se rencontrent en R. Les deux bandes 1 de la fig. 8 doivent donc se fusionner au point R, tout comme les deux isothermes de solidification et de fusion. Le liquide R est en équilibre avec des cristaux mixtes de même composition; la cristallisation s'opère à une température déterminée, et le liquide se comporte pendant la solidification comme une substance simple. Quand on élève la température encore un peu, les deux bandes qui se tenaient en R se séparent de nouveau, et prennent maintenant l'allure indiquée par les n^{os}. 2. A des températures fort peu supérieures à celle du point R, elles sont évidemment très rapprochées de ce point. Si l'on compare entr'elles les situations des bandes pour des températures supérieures et inférieures à celle du point R, on voit que dans le premier cas elles sont opposées par les isothermes de solidification, et dans le second ce sont les isothermes de fusion qui sont tournées l'une vers l'autre. La figure montre d'ailleurs qu'au dessous de la température du point R le champ liquide se compose de deux portions, alors que le champ des cristaux mixtes est continu, tandis qu'au-dessus de cette température il n'y a qu'un champ liquide et deux champs de cristaux mixtes.

Quand la température s'élève davantage, l'une des bandes se retire vers le sommet C, où elle disparaît à la température de solidification de cette substance. L'autre bande se rapproche du point M et disparaît à la température maxima du système binaire AB. Pour pouvoir dire laquelle des deux bandes disparaît la première, il faut évidemment savoir si le point de fusion de la substance pure C est plus élevé ou plus bas que la température maxima du système AB. Dans le cas de la fig. 8 nous avons donc deux liquides, savoir M et R, qui se comportent

comme une substance simple pendant la cristallisation. Le liquide M présente un maximum de température, celui notamment du système binaire AB; mais le liquide R ne correspond ni à un maximum, ni à un minimum de température. Cela provient, comme nous le verrons plus loin, de ce que le contact des deux surfaces ζ_l et $\zeta_{m l}$ en R est accompagné d'une intersection.

Nous allons déduire maintenant les courbes de solidification de première espèce; les circonstances qui se présentent sont indiquées par la fig. 9. Ainsi qu'on le reconnaît aux bandes hétérogènes dans le voisinage du point C (fig. 8), il faut, comme l'indique la fig. 9, que les courbes de solidification partent de ce point. Si l'on considère les bandes hétérogènes dans le voisinage du point M, on voit qu'un faisceau

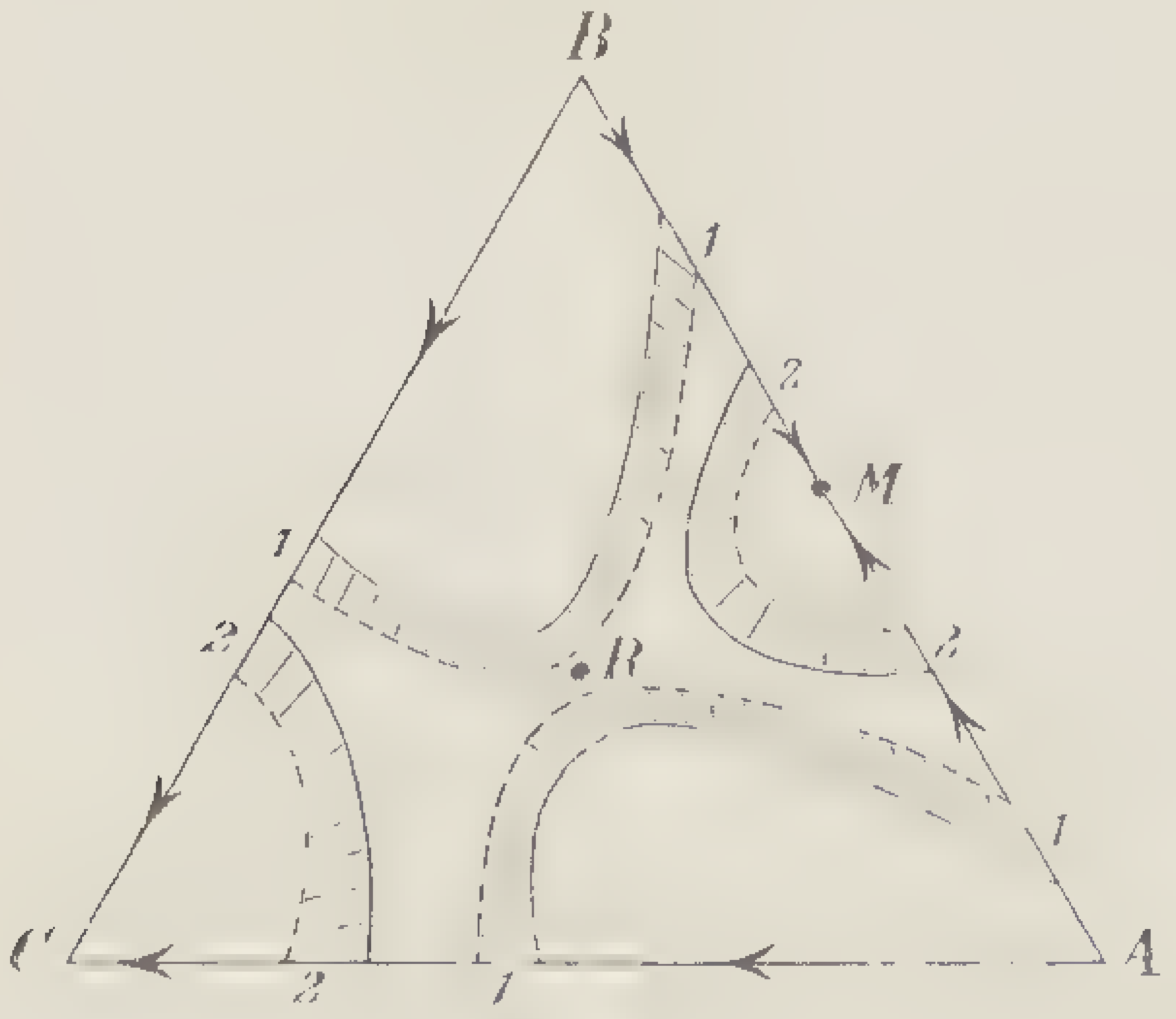


Fig. 8.

Fig. 9.

de courbes de solidification doit émaner de ce point-là aussi. Mais les circonstances sont autres aux points A et B, et l'on voit aisément que les courbes de solidification doivent aboutir en un de ces points. Ainsi donc, les courbes de solidification partent des points C et M et se dirigent vers les points A et B.

Si l'on considère les isothermes de fusion et de solidification dans le voisinage du point R, on constate qu'il n'y en a que quatre qui passent par ce point. Deux partent du point R et vont vers A et B; les deux autres partent de C et M et se dirigent vers R. Ces quatre courbes partagent le triangle en quatre régions et séparent aussi les quatre faisceaux de courbes de solidification. Ainsi que le montre la figure, chacun des deux points C et M émet deux faisceaux, dont l'un va vers A et l'autre vers B.

En se solidifiant, une fonte de la portion CRB change de composition

dans le sens de B; il en est de même d'une fonte de la région MRB. La seule différence, c'est que dans la portion CRB les courbes de solidification partent de C, tandis qu'elles partent de M dans la région MRB. Il se présente une circonstance analogue pour les champs CRA et MRA.

Si l'on a donc affaire à une fonte dont la composition est indiquée par un point de la portion CMB, la cristallisation s'achève au point de solidification de la substance pure B; mais si la fonte est située dans la partie CMA, la cristallisation s'achève au point de solidification de la substance pure A.

Dans le cas particulier où la fonte est représentée par un point de la courbe CR ou MR, le résidu change de composition en se dirigeant vers R et la solidification se termine à la température de solidification de la fonte R, plus basse que celles de A ou B.

Imaginons une petite courbe fermée autour du point R; tous les points de cette courbe représentent des liquides de compositions fort peu différentes. Et pourtant il résulte de ce qui précède que la fin de solidification de ces liquides est fort différente; une partie de ces liquides achèvent notamment leur cristallisation en B, une autre en A, et il n'y en a que deux qui aboutissent en R.

Si l'on trace de même une petite courbe enveloppant le point M, et aboutissant en deux points de AB, l'un entre M et B, l'autre entre M et A, on trouve quelque chose de semblable; mais alors il n'y a qu'un liquide qui a son point de solidification en R.

Examinons maintenant d'un peu plus près les isothermes de solidification et de fusion dans le voisinage du point R (fig. 8). Nous avons déja dit que le contact en R des deux surfaces ζ est tel que ces deux surfaces s'entrecoupent. J'ai traité ce cas en détail dans mon mémoire sur les tensions de vapeur de mélanges ternaires [1]); je ne reprendrai donc pas cet examen mais je renverrai à ce précédent travail. D'après ce que j'y ai trouvé, les isothermes de solidification et de fusion doivent présenter une forme hyperbolique, et les deux isothermes qui passent par le point R sont rectilignes dans le voisinage de ce point.

Dans les cas que nous venons de considérer, nous avons admis que le point de fusion de la substance C était plus élevé, ou plus bas, que ceux des substances A et B. Il nous reste encore à considérer celui où

[1]) Ces *Archives*, (2), 7, 126, 1902.

le point de fusion de C est compris entre ceux de A et B. Disons que A a le point de fusion le plus bas et B le point de fusion le plus haut. Partant encore une fois de températures suffisamment basses, nous voyons apparaître en A la bande hétérogène, qui est alors située comme dans la fig. 6. A la température de fusion de C la bande passe par le point C et aboutit d'autre part sur le côté AB, entre M et A. Puis viennent des bandes qui relient CB à AB, et à la température de fusion de la substance B la bande passe par le point B, ainsi que le représente p. ex. la fig. 4. A des températures plus élevées encore les bandes ont une allure comme celle indiquée par la fig. 4, dans le voisinage de M. L'une des extrémités de la bande se meut donc directement de A vers M, mais l'autre va d'abord de A vers C, puis vers B et enfin vers M.

Pour trouver les courbes de solidification de première espèce, on doit de nouveau considérer les isothermes de fusion et de solidification des bandes hétérogènes, dans le voisinage des points A, B, C et M. On trouve facilement que les courbes de solidification forment un faisceau partant de M et convergeant vers A.

Dans nos considérations précédentes nous avons toujours laissé de côté le cas où les deux surfaces ζ se touchent en un point au-dessus du triangle, de telle manière que dans le voisinage de ce point une des surfaces soit toute entière au-dessus de l'autre. Nous allons examiner cette circonstance dans un seul cas.

Soit C la substance à point de fusion le plus bas. A la température de fusion de cette substance les deux surfaces ζ se touchent sur la ligne limite C; partout ailleurs la surface ζ_m est au-dessus de la surface ζ_l. Quand la température s'élève, les deux surfaces s'entrecoupent, et l'on voit apparaître dans le voisinage du point C (fig. 10) une bande hétérogène, dont l'isotherme de solidification est tournée vers le point C. A la température de fusion de la substance B, que nous supposons plus basse que celle de A, la bande hétérogène peut être située ainsi que le représente la fig. 10, et à la température de fusion de la substance A elle passe par le point A. Une élévation ultérieure de la température fait que les deux extrémités de la bande se rapprochent de M, en suivant le côté AB, et, à la température maxima du système binaire AB, il peut se présenter le cas qui est représenté par la fig. 10. Les deux courbes limites de la bande hétérogène touchent en M le côté AB, et

il en est de même de la courbe d'intersection des deux surfaces ζ, qui est comprise entre les deux courbes limites. A présent cette courbe d'intersection est entièrement fermée; à l'intérieur de cette courbe c'est la surface ζ_m qui a la situation la plus basse, à l'extérieur la surface ζ_l. A mesure que la température s'élève davantage, la courbe d'intersection se resserre, et avec elle les isothermes de fusion et de solidification de la bande hétérogène; à la température maxima du système ternaire les trois courbes se confondent au point M_1, et alors, abstraction faite du point de contact M_1, la surface ζ_m est toute entière située au-dessus de la surface ζ_l.

Pour trouver l'allure des courbes de solidification de première espèce,

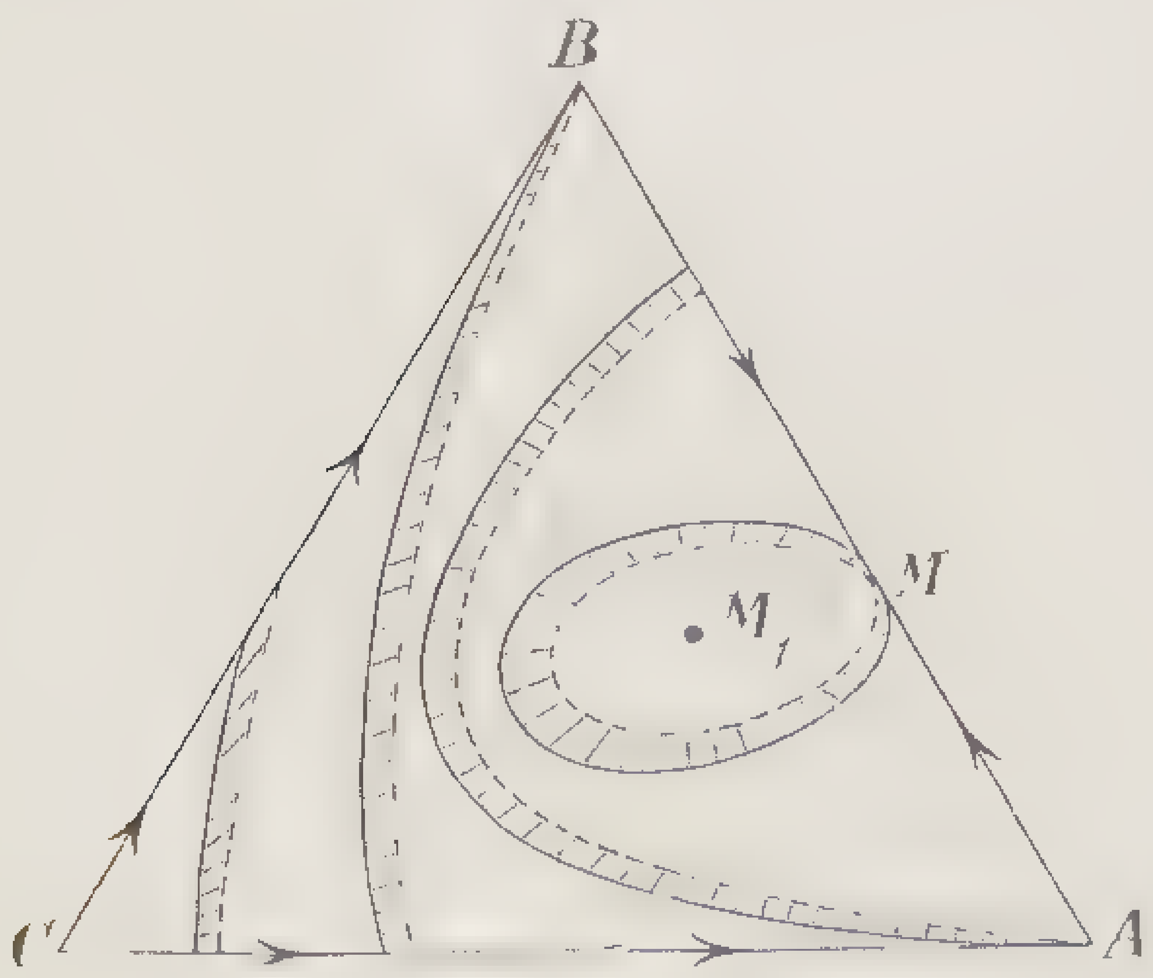


Fig. 10.

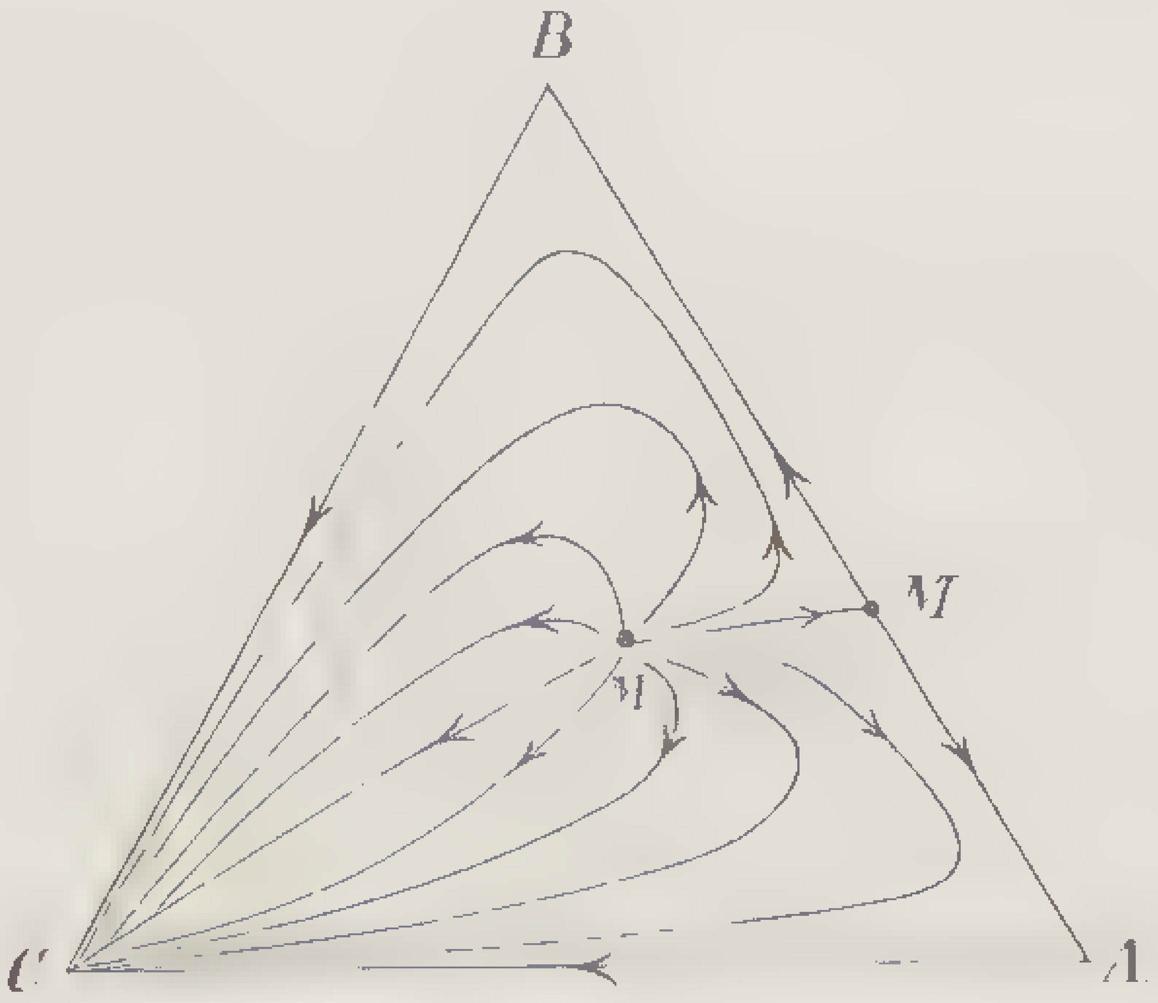


Fig. 11.

nous devons de nouveau envisager les positions des isothermes de fusion et de solidification dans le voisinage des points A, B, C, M et M_1. On reconnaît aisément que toutes les courbes partent du point M_1 pour aboutir en C, de sorte qu'on obtient un tracé comme celui de la fig. 11. Parmi toutes les courbes de solidification de ce faisceau il y en a toutefois une qui va de M_1 à M. Si l'on trace une courbe fermée autour du point M_1, dont tous les points représentent donc des fontes peu différentes par la composition, une seule de ces fontes termine sa solidification en M; toutes les autres finissent leur cristallisation en C.

Type 1.1.3.

Après avoir étudié dans ce qui précède quelques-uns des cas possibles du type 1.1.2, nous pourrons passer rapidement en revue les cas du type 1.1.3, parce qu'ils présentent beaucoup d'analogie avec les pré-

cédents. Nous admettons de nouveau que dans les deux systèmes binaires AC et BC les points de solidification de tous les mélanges sont compris entre ceux des deux composantes; en outre nous supposons qu'il y ait un minimum de température dans le système binaire AB. Admettant que des trois composantes B a le point de fusion le plus bas et C le point de fusion le plus élevé, les circonstances qui se présentent peuvent être représentées en quelque sorte par la fig. 4. Toutefois nous devons introduire quelques petits changements dans cette figure. En premier lieu nous devons y changer la direction des flèches; puis le point M fait connaître le liquide dont la température de solidification est minima. En outre, nous devons modifier les courbes limites des bandes homogènes; les isothermes de solidification et de fusion doivent notamment être permutées. Si l'on déduit pour ce cas les courbes de solidification de première espèce, on trouve la fig. 5, mais avec les flèches dirigées de l'autre côté. Il est aisé de voir que l'on peut obtenir aussi les figures 6 à 11, et les autres dont il a été question; mais dans toutes ces figures on doit renverser les flèches et on doit intervertir les isothermes de fusion et de solidification. Enfin les points M et M_1 représentent évidemment des liquides dont la température de solidification est un minimum.

Type 1.3.3.

Nous partons maintenant de cette hypothèse, qu'il y a un minimum de température de solidification dans deux des systèmes binaires, tandis que dans le troisième système les températures de solidification de tous les mélanges sont comprises entre celles des deux composantes. Dans la fig. 12 le point m représente le liquide binaire dont la température de solidification est la plus basse du système binaire AC; m_1 représente un pareil liquide dans le système AB et nous supposons que la température de m est plus basse que celle de m_1. Quand la température va en s'élevant, le premier contact des deux surfaces ζ se produit dans le plan limite AC, en m; puis il y a intersection et il apparaît une bande hétérogène, avec ses isothermes de solidification et de fusion; on reconnaît aisément, par la situation des deux surfaces ζ, que, de quelque façon qu'on dessine la fig. 12, l'isotherme de fusion doit être plus éloignée du point m que l'isotherme de solidification. A mesure que la température s'élève davantage, la bande hétérogène se rapproche du côté AB,

et, à la température de solidification de la fonte m_1, les isothermes de solidification et de fusion touchent le côté AB en m_1. A des températures plus hautes encore la bande se sépare en deux, de sorte que le champ des cristaux mixtes se compose de deux portions séparées. L'une des parties de la bande se rapproche du point A, où elle disparaît à la température de fusion de la substance correspondante; l'autre passe d'abord par C et se retire ensuite vers B; elle disparaît en ce point à la température de solidification du corps B.

Ainsi qu'on le voit à la fig. 12, nous avons supposé que la température de solidification de B est plus élevée que celle de C, et celle-ci plus élevée à son tour que celle de m_1. Si m_1 se solidifie à une plus

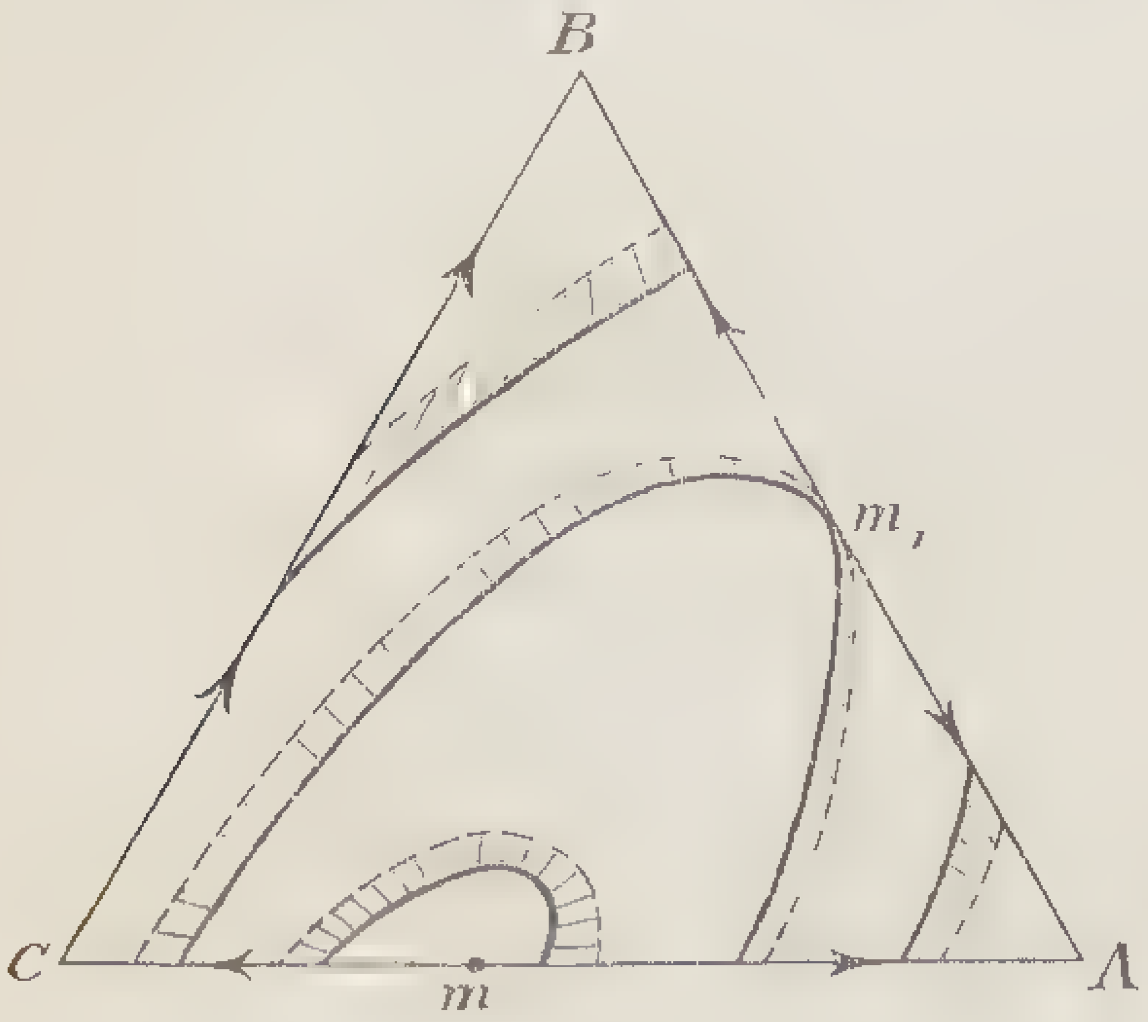


Fig. 12.

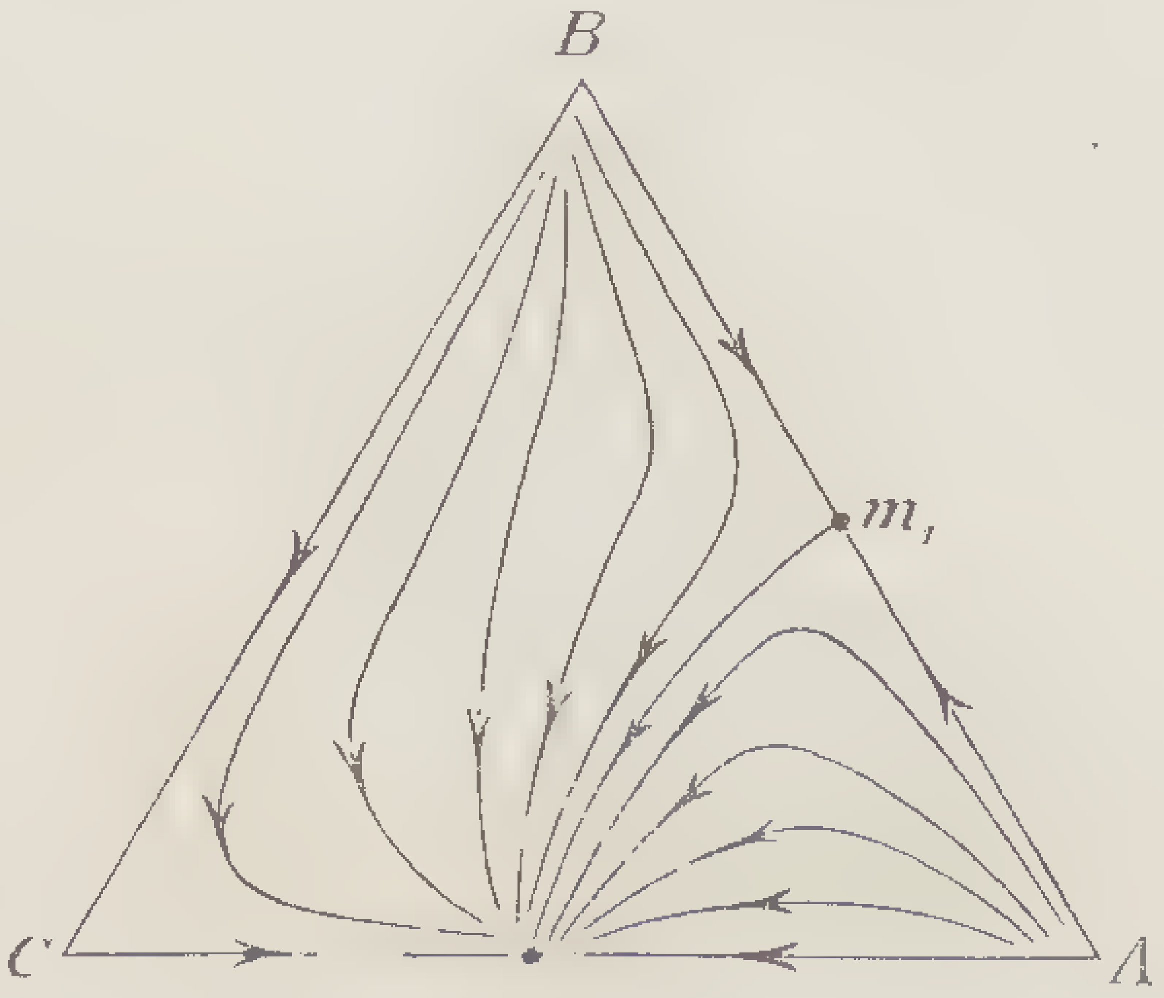


Fig. 13.

haute température que C, la bande qui touche AB en m_1 doit aboutir sur le côté BC. Si C a un point de fusion plus élevé que B et m_1, la bande doit évidemment se terminer de nouveau sur AC. A la température de solidification de la substance B, la bande aboutit alors d'une part sur B et d'autre part sur AC; à des températures plus hautes encore la bande se rapproche de C et disparaît enfin en ce point.

Si l'on considère, non les points de congélation des mélanges, mais leurs points d'ébullition sous pression constante, on a affaire à deux systèmes présentant un minimum de température d'ébullition; pour le troisième les points d'ébullition de tous les mélanges sont compris entre ceux des deux composantes. J'ai examiné expérimentalement un pareil cas dans un travail précédent [1]), notamment le système: benzène, tétrachlorure de carbone et alcool éthylique. Dans la fig. 12 on doit se

[1]) Ces *Archives*, (2), 9, 279, 1904.

figurer que C représente le tétrachlorure de carbone, A l'alcool et B le benzène. Si l'on considère les points d'ébullition des liquides sous une pression de 380 mm., ces températures sont: 55,4° pour C, 46,9° pour m, 61,5° pour A, 49,9° pour m_1 et 59,3° pour B. On obtient alors une succession des bandes hétérogènes comme le représente la fig. 12. Pour de plus amples considérations je renvoie à mes précédents travaux.

Cherchons maintenant les courbes de solidification de première espèce; nous devons nous servir à cet effet des bandes dans le voisinage des points A, B, C, m et m_1 de la fig. 12. On reconnaît aisément que des points A et B partent des courbes de solidification, et que toutes ces courbes aboutissent en m. Les circonstances sont telles que le représente la fig. 13; on y voit qu'il y a deux faisceaux de courbes de soli-

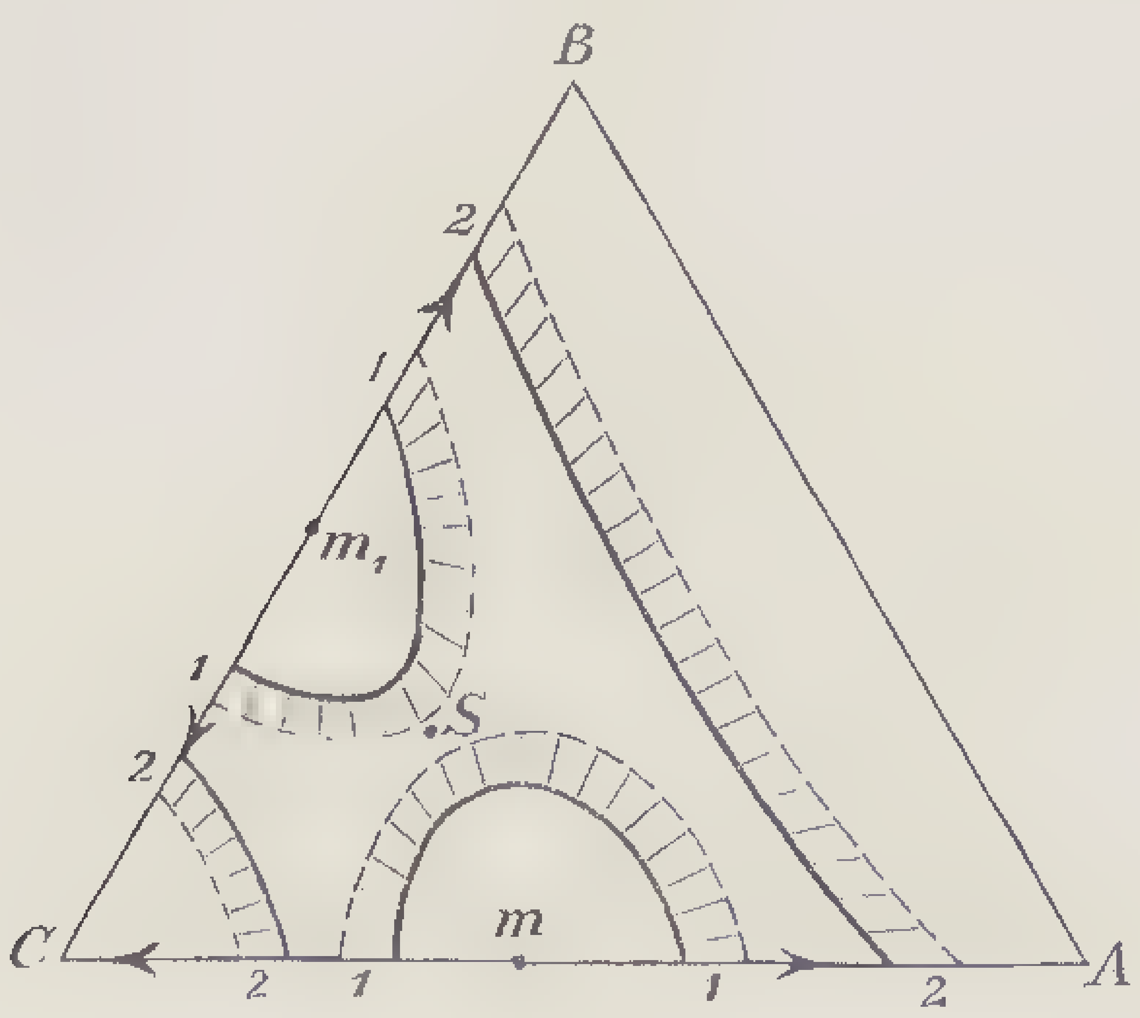


Fig. 14.

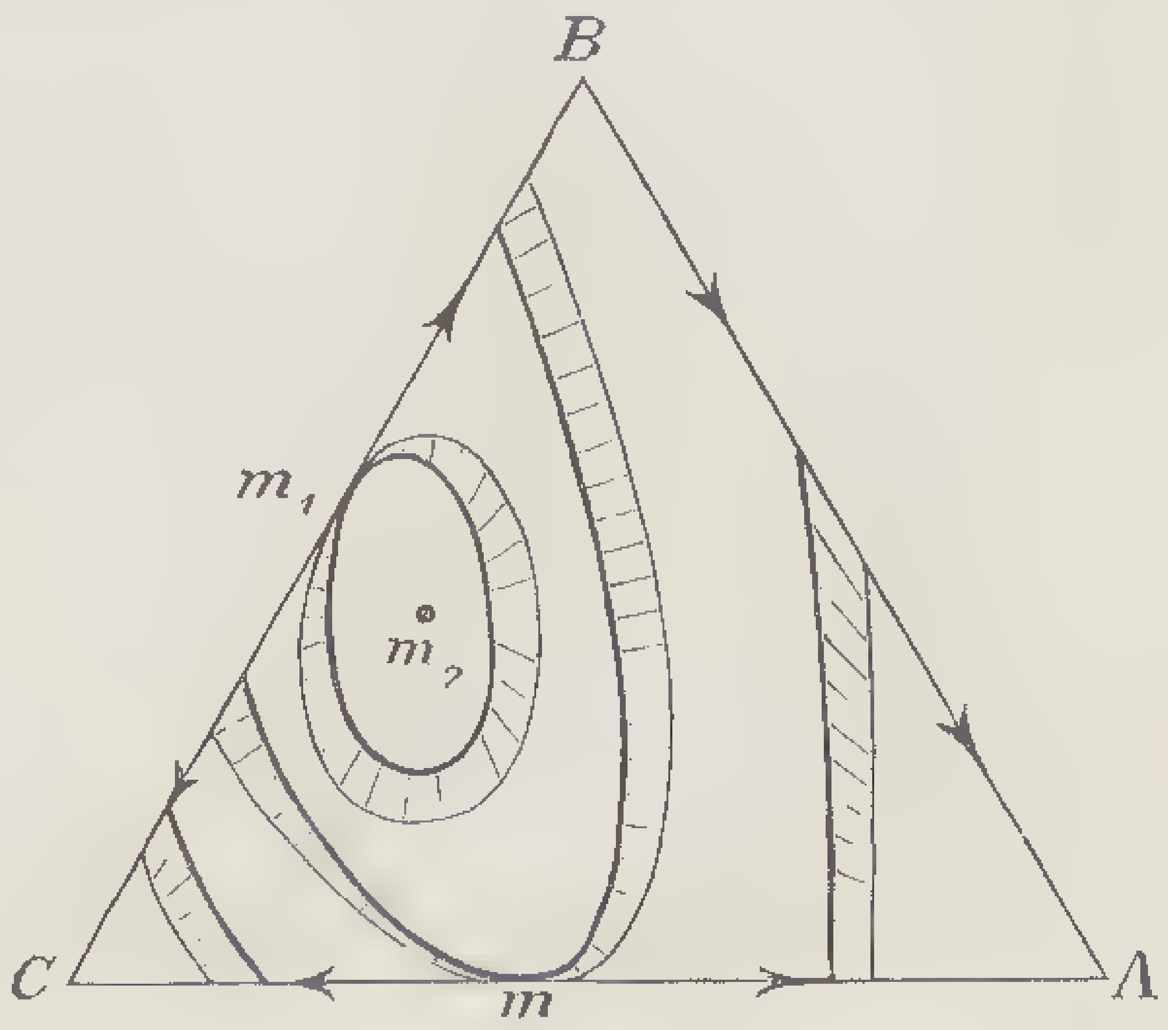


Fig. 15.

dification, dont l'un émane du point A et l'autre du point B; tous deux se terminent en m. Les deux faisceaux sont séparés par une courbe de solidification allant de m_1 à m, la seule qui parte de m_1. La solidification d'un mélange ternaire quelconque finit donc à la température de solidification du liquide binaire m.

Dans la fig. 14 nous admettons de nouveau que deux des systèmes binaires offrent une fonte dont la température de solidification est un minimum. Pour me conformer à un exemple expérimental, j'ai placé ces deux fontes sur CA et CB. Nous supposerons en outre que la température de solidification de m est plus basse que celle de m_1. Par élévation de température il se produit un premier contact des deux surfaces ζ en un point m du plan limite AC, après quoi la bande hétérogène

fait son apparition. Comme la surface ζ_l est la plus basse dans le voisinage du point m, l'isotherme de solidification doit être plus rapprochée du point m que l'isotherme liquide. A une température plus élevée encore se produit un contact des deux surfaces dans le plan limite CB, en m_1, et l'on voit apparaître ensuite une bande hétérogène dans le voisinage de ce point. A partir de ce moment il y a donc deux bandes et par conséquent aussi deux champs de liquides et un champ de cristaux mixtes. Puis vient une température où les deux bandes se fusionnent en un point S; les deux surfaces ζ se touchent en S, et en même temps elles s'entrecoupent. J'ai dessiné ces deux bandes dans la fig. 14 pour une température un peu plus basse que celle du point S. Un peu au-dessus de cette température les bandes hétérogènes ont l'allure indiquée par les bandes 2; elles reposent d'une part sur AC, d'autre part sur CB, et à des températures qui sont voisines de celle du point S, elles sont fortement convexes vers ce point. Par élévation poursuivie de la température l'une des bandes disparaît en C; le point où disparaît l'autre bande dépend de cette circonstance, si c'est A ou B qui a le plus haut point de fusion.

Si l'on compare entr'elles les deux figures 8 et 14, on voit qu'elles se ressemblent; dans toutes deux il y a des bandes hétérogènes qui se fusionnent en un point par élévation de température, et qui se séparent de nouveau en deux autres par une élévation ultérieure. Les points R et S ont également dans les deux figures une signification semblable; ils font connaître la composition de fontes ternaires qui peuvent être en équilibre avec des cristaux mixtes de même composition. Et pourtant, comme il résulte de la déduction de ces deux figures, la température de ces points n'est ni un maximum ni un minimum, comme c'est le cas p. ex. pour la fonte M_1 de la fig. 10, dont la température de solidification est un maximum.

Pour déduire les courbes de solidification de première espèce, nous devons de nouveau considérer les isothermes de fusion et de solidification dans le voisinage des points A, B, C, m, m_1 et S. Si nous donnons à A un point de fusion plus élevé qu'à B, nous trouvons que de chacun des points A et C partent deux faisceaux de courbes de solidification. De A aussi bien que de C un faisceau se dirige vers m et un autre vers m_1. Les quatre faisceaux sont limités par quatre courbes de solidification, dont deux vont de A et C vers S et deux de S vers m et m_1.

MM. G. Bruni et F. Gorni [1]) ont trouvé un exemple des isothermes de solidification de la fig. 14, notamment dans le système: *p*-dichlorobenzène, *p*-dibromobenzène et *p*-chlorobromobenzène. Dans la fig. 14 C représente alors le *p*-dichlorobenzène, B le *p*-dibromobenzène et C le chlorobromobenzène. Les déterminations expérimentales des isothermes de solidification au voisinage du point S de la fig. 14 font voir que ces courbes sont en effet fortement convexes du côté de ce point.

Je considérerai encore un seul cas de ce type, savoir celui où il existe encore une fonte ternaire dont la température de solidification est un minimum. Quand on part de températures suffisamment basses, l'élévation de température entraîne un premier contact des deux surfaces ζ en un point m_2 (fig. 15): abstraction faite de ce point, la surface ζ_l est alors toute entière au-dessus de ζ_m. En continuant à élever la température on obtient une courbe d'intersection, et, comme la surface ζ_l est la plus basse à l'intérieur de cette courbe, l'isotherme de solidifition de la bande hétérogène doit être située à l'intérieur de l'isotherme de fusion.

A une température plus haute encore il y a contact dans le plan limite BC, et les deux courbes limites ζ_l et ζ_m sont tangentes à ce plan. J'ai dessiné dans la fig. 15 la bande qui correspond à cette température; elle touche le côté BC en m_1. Le point m_1 représente le liquide dont la température de solidification est la plus basse du système BC. Plus haut encore, à la température de solidification minima du système binaire AC, la bande hétérogène touche le côté AC en m, m étant le point représentatif du liquide dont la température de solidification est un minimum. Quand on élève la température davantage, la bande se sépare en deux portions; l'une se déplace vers C et disparaît en ce point à la température de solidification de la composante correspondante. Si l'on admet que A a un point de fusion plus élevé que B, l'autre portion se dirige vers A, pour disparaître au point de fusion de cette substance.

Dans le cas que nous venons de considérer il y a trois liquides qui peuvent coexister avec des cristaux mixtes de même composition, savoir

---

[1]) *Atti R. Accad. dei Lincei*, (5), 9, 326, 1900. Aux pages 232 à 241 M. G. Bruni a esquissé brièvement les états d'équilibre entre fontes et cristaux mixtes ternaires.

les liquides m, m_1 et m_2. Inversement il y a aussi trois cristaux mixtes, savoir m, m_1 et m_2, qui fondent à une température bien déterminée, et n'offrent donc pas d'intervalle de fusion. Le cristal ternaire m_2 fond évidemment à une température plus basse que les deux autres cristaux mixtes binaires.

De la considération des isothermes de fusion et de solidification dans le voisinage des points A, B, C, m, m_1 et m_2, on déduit aisément que les courbes de solidification de première espèce doivent partir des points C et A. On obtient donc deux faisceaux qui aboutissent tous deux au point m_2. Ces deux faisceaux sont séparés l'un de l'autre par deux courbes de solidification, dont l'une va de m_1 à m_2 et l'autre de m à m_2.

Comme toutes les courbes de solidification de première espèce aboutissent en m_2, la solidification d'un liquide ternaire quelconque doit se terminer à la température de solidification minima du mélange ternaire.

Type 1.2.2.

De ce type, qui présente une grande analogie avec le précédent, je ne traiterai brièvement qu'un seul cas. En déduisant la fig. 12 du type précédent nous avons admis que m et m_1 représentaient les fontes à température de solidification minima. Figurons-nous maintenant que ces deux points représentent des fontes dont la température de solidification est un maximum; nous obtenons alors un diagramme dans le genre de celui de la fig. 12, avec cette différence toutefois que les courbes limites des bandes hétérogènes sont permutées; on doit donc intervertir dans cette figure les lignes en trait plein et les lignes pointillées. Cela a évidemment pour conséquence que les champs liquides sont remplacés par des champs de cristaux mixtes et inversement. Les courbes de solidification de première espèce sont données encore une fois par la fig. 13, mais on doit changer la direction des flèches; il s'ensuit que toutes les courbes de solidification partent de m. Ces courbes de solidification forment deux faisceaux, dont l'un aboutit en A et l'autre en B.

J'abandonne au lecteur la déduction des autres cas de ce type.

Type 1.2.3.

Pour le type que nous allons examiner maintenant, les circonstances sont différentes dans les trois systèmes binaires. Dans l'un d'eux (BA)

les points de solidification de tous les mélanges sont compris entre ceux des deux composantes (B et A); dans le second (AC) il y a une fonte (m) dont la température de solidification est un minimum et dans le troisième système (CB) une des fontes (M) présente un maximum de température de solidification. Nous allons considérer de près quelques cas simples de ce type.

Par élévation de température il se produit un premier contact des deux surfaces dans le plan limite AC, de sorte qu'à une température plus élevée encore il y a une courbe d'intersection, qui aboutit en deux points de ce plan. Comme la surface ζ_l est la plus basse à l'intérieur de cette courbe, les deux courbes limites de la bande hétérogène doivent avoir, dans le voisinage du point m, une situation comme l'indique la fig. 16. A mesure que la température s'élève davantage, le champ liquide s'étend et la bande hétérogène passe en premier lieu par A ou par C, suivant que c'est la substance A ou la substance C qui a le point de fusion le plus bas. Dans la fig. 16 j'ai admis que A est la substance qui fond à la plus basse température, car j'ai dessiné deux bandes se terminant sur AC et AB. A des températures plus hautes encore la bande passe d'abord par C et puis par B, ou inversement; enfin on obtient des bandes qui aboutissent en deux points du côté BC.

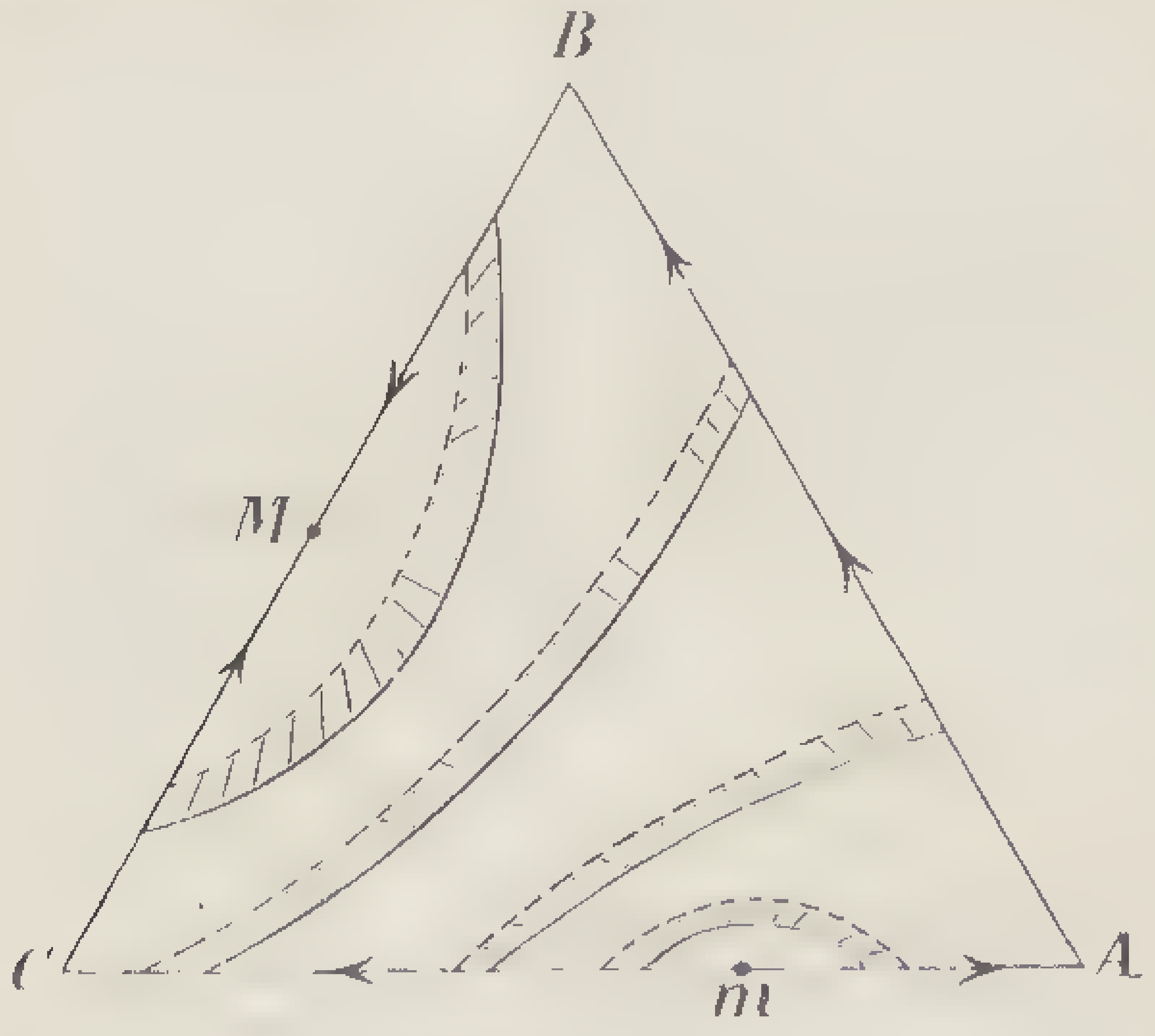


Fig. 16.

Si l'on compare entr'elles les bandes hétérogènes dans le voisinage des points m et M, on constate une grande différence au point de vue de la situation des courbes limites. Pour les bandes voisines du point m l'isotherme de solidification est la courbe intérieure; mais pour les bandes voisines du point M c'est le contraire qui a lieu; là la courbe intérieure de la bande est l'isotherme de fusion. Il y correspond cette différence que les bandes dans le voisinage du point m enferment le champ liquide, tandis que dans le voisinage du point M elles enferment le champ des cristaux mixtes.

Quand la température s'élève davantage, la courbe d'intersection des deux surfaces, et avec elle la bande hétérogène, se rapproche du point M pour y disparaître. Il résulte donc de ce qui précède que

l'élévation de température fait apparaître en m le champ liquide, qui s'étend graduellement sur tout le triangle; en même temps le champ des cristaux mixtes se resserre de plus en plus et disparaît en M.

Si l'on considère les isothermes de fusion et de solidification dans le voisinage des points A, B, C, m et M, on trouve aisément les courbes de solidification de première espèce. Celles-ci forment une faisceau rayonnant de M vers m.

La fig. 17 représente un tout autre cas; il peut arriver notamment que le premier contact des deux surfaces ζ ait lieu sur la ligne limite B. On voit apparaître ensuite, dans le voisinage du point B, une bande hétérogène enfermant le champ liquide. A mesure que la température s'élève, cette bande se déplace vers le côté AC, et à la température

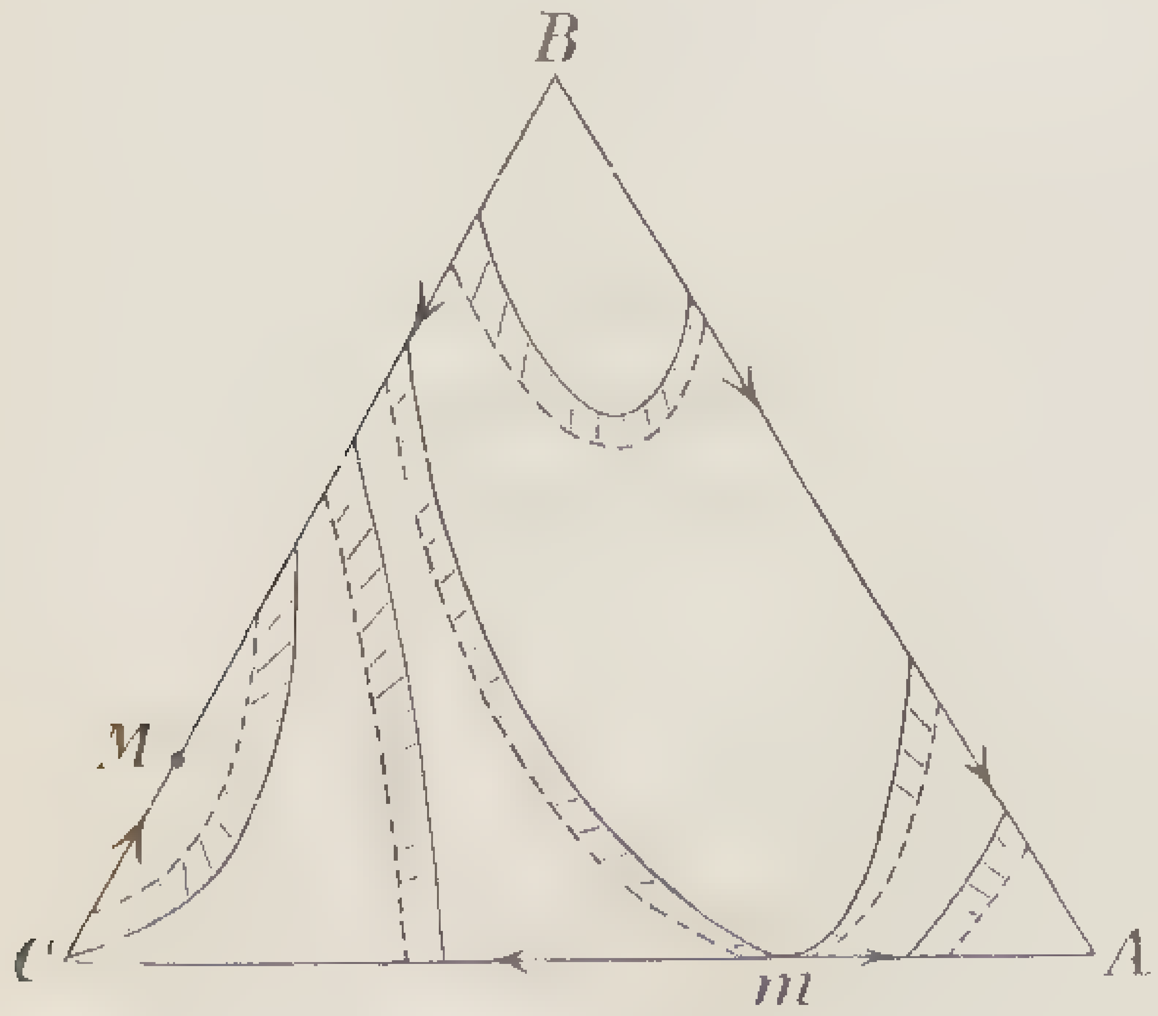


Fig. 17.

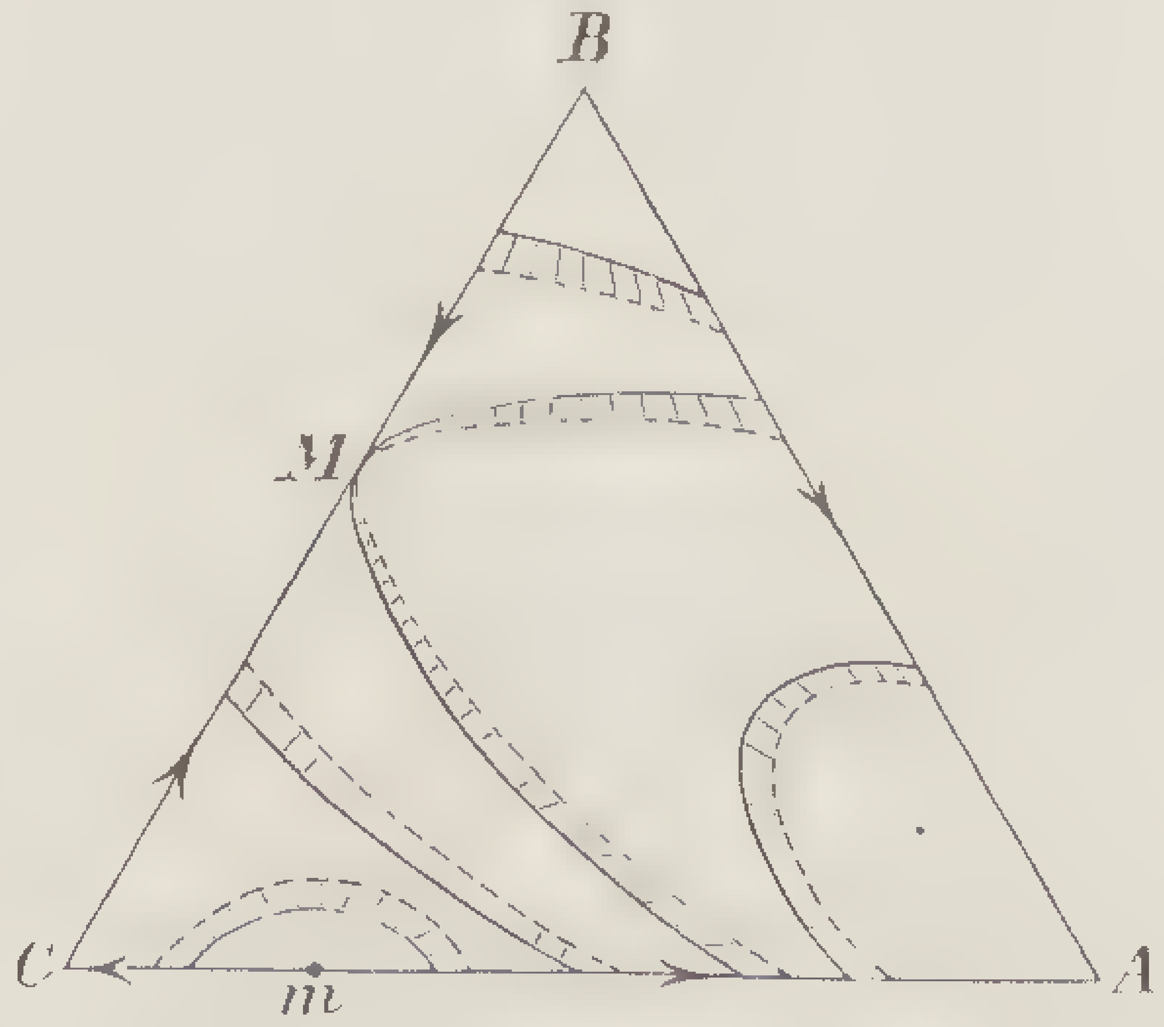


Fig. 18.

minima du système AC la bande touche le côté AC en m, ainsi que le représente la fig. 17. Les deux courbes limites des surfaces ζ, dans le plan limite AC, se touchent notamment en ce point; la courbe ζ_l est située au-dessus de l'autre. Mais les deux surfaces ζ s'entrecoupent, et à l'intérieur de la courbe d'intersection c'est la surface ζ_l qui est la plus basse. Si l'on élève la température au-dessus de ce minimum du système AC, la bande se sépare en deux parties, dont l'une disparaît au point A à la température de solidification de cette substance. L'autre partie s'étend d'abord de AC à BC, puis elle passe par le point C en aboutissant sur BC, et enfin elle se termine de part et d'autre sur BC et disparaît en M.

Si l'on considère les divers champs, on constate qu'au commencement les champs des liquides et des cristaux mixtes sont tous deux d'une seule pièce. A la température minima du système AC le champ

des cristaux mixtes se divise en deux morceaux, dont l'un disparaît en *A* et l'autre en *M*. En considérant les bandes hétérogènes dans le voisinage des points *A*, *B*, *C*, *M* et *m* on trouve qu'il doit y avoir deux faisceaux de courbes de solidification. L'un des faisceaux doit partir de *A*, l'autre de *M*, et tous deux doivent aboutir en *B*. Ils sont séparés par une courbe de solidification allant de *m* vers *B*.

Il peut se présenter de tout autres circonstances encore; p. ex. celles de la fig. 18. D'après cette figure le premier contact des deux surfaces ζ a lieu sur la ligne limite *B*, et le second dans le plan limite *AC*, ou inversement; aux températures inférieures à la température de solidification de la substance *B* et du mélange binaire *m*, la bande hétérogène se compose donc de deux parties, voisines des points *B* et *m*. A la température de solidification de la substance *C* l'une des portions passe par *C*, et à des températures plus hautes encore elle repose d'un part sur *CB*, d'autre part sur *AC*. A la température de solidification maxima du système binaire *BC* les deux parties de la bande se fusionnent, de sorte que les isothermes de fusion et de solidification touchent le côté *BC*. Le point de contact *M* fait connaître la composition du liquide binaire dont le point de solidification est un maximum.

A mesure que la température s'élève davantage, la bande se dirige vers le point *A* et elle disparaît en ce point à la température de fusion de la composante correspondante.

Dans les deux figures 17 et 18 on a une bande dont les courbes limites touchent un côté du triangle. Dans la fig. 17 ce point de contact correspond à un minimum, dans la fig. 18 à un maximum de température de solidification. Conformément à cela, la situation des isothermes de fusion et de solidification dans l'un des cas est l'inverse de la situation dans l'autre. En regardant de près la fig. 18, on reconnaît aisément qu'elle doit donner deux faisceaux de courbes de solidification de première espèce. Tous deux émanent du point *A*, mais l'un va vers *m* et l'autre vers *C*. La courbe de solidification limite, qui sépare ces deux faisceaux, va de *A* vers *M*. Si la fonte est située dans la portion *AMB* du triangle, sa température de congélation finale est celle de la substance *B*; mais si la fonte est située dans la portion *AMC*, elle achève de se solidifier à la température de solidification de la fonte *m*. Dans le premier cas la composition de la fonte tend donc vers le corps *B*, dans le second cas elle se rapproche de celle du liquide binaire *m*.

Parmi les nombreux cas que peut encore offrir ce type, je n'en considérerai plus qu'un seul. Admettons, comme dans le cas précédent, qu'à une température supérieure au point de congélation de la substance B, et plus haute aussi que le minimum de température du système binaire AC, il y ait deux bandes hétérogènes dans le voisinage des points B et m. Je les ai dessinées dans la fig. 19. Ces deux bandes se rapprochent l'une de l'autre par élévation de température. Dans la fig. 18 nous avons supposé qu'elles se fusionnaient en un point du côté BC; maintenant nous admettrons que ce point est situé à l'intérieur du triangle. Ce point est indiqué par R dans la fig. 19. A la température correspondante les deux surfaces ζ se touchent, mais en même temps elles s'entrecoupent. A des températures un peu plus élevées les deux bandes prennent une toute autre allure; l'une aboutit de part et d'autre sur BC, l'autre d'une part sur AB, d'autre part sur AC.

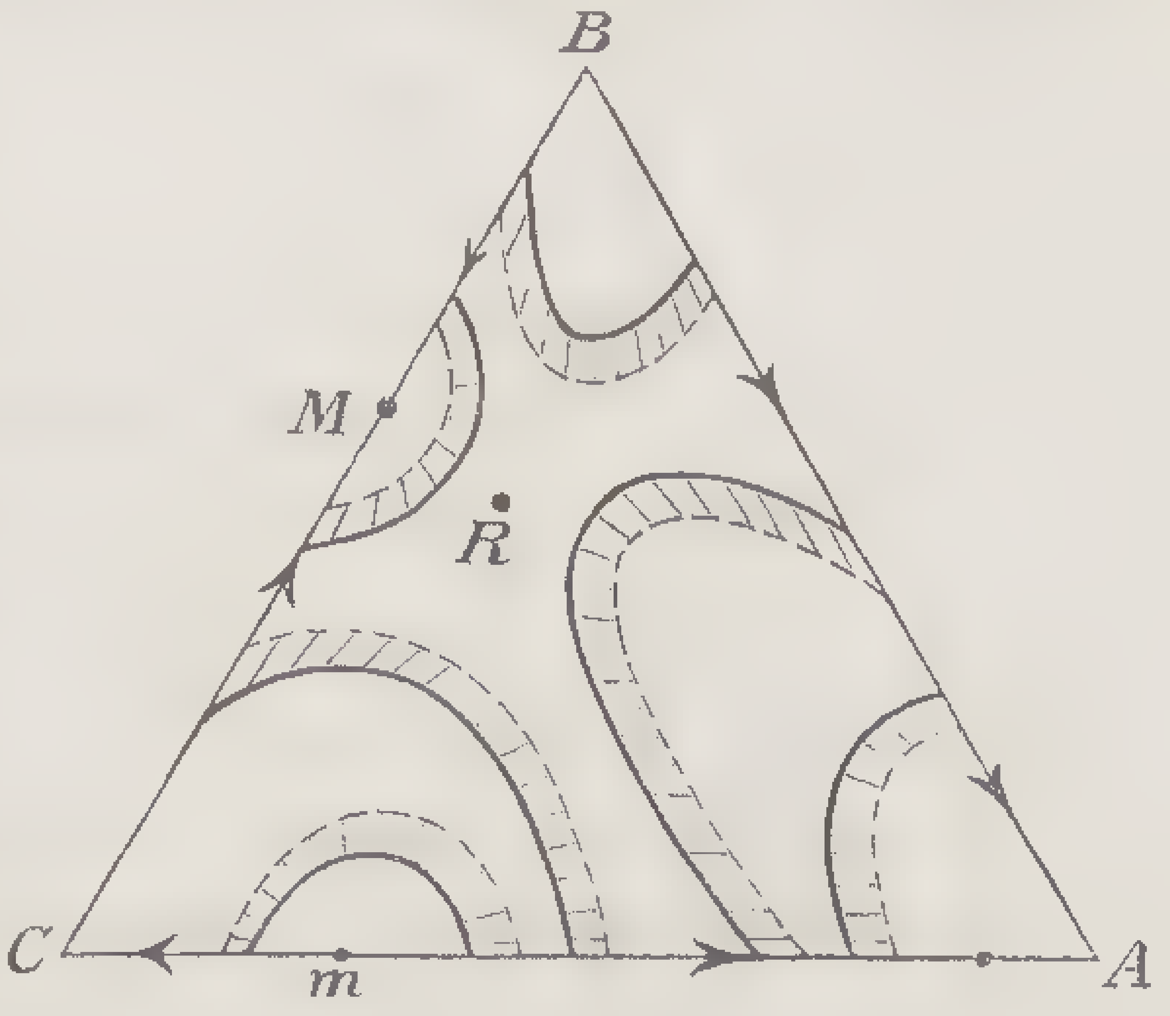


Fig. 19.

En continuant à élever la température on fait que l'une des bandes disparaît en M et l'autre en A. Pour trouver les courbes de solidification de première espèce, nous devons de nouveau considérer les isothermes de fusion et de solidification dans le voisinage des points A, B, C, M, m et R. Nous reconnaissons ainsi que ces courbes rayonnent des points A et M, et aboutissent en B et en m. Au point R se rencontrent quatre courbes, dont deux viennent de A et M, tandis que les deux autres partent de R pour aller vers B et m. Il y a donc en tout quatre faisceaux de courbes de solidification; deux de ces faisceaux partent de A, l'un se dirigeant vers B et l'autre vers m. De même il y a deux faisceaux qui émanent de M pour aller l'un vers B, l'autre vers m. En B et en m viennent donc concourir deux faisceaux.

Dans les quatre cas considérés ci-dessus il y a *un* liquide binaire dont la température de solidification est un maximum, et *un* dont cette température est un minimum. Nous n'avons pas rencontré de liquide ternaire dont la température de solidification était un maximum ou un minimum. Bien qu'elle puisse coexister avec des cristaux mixtes de

même composition et qu'elle ne présente donc pas d'intervalle de solidification, la fonte R de la fig. 19 n'est pas telle que son point de fusion est un maximum ou un minimum.

Pourtant, on peut aisément se convaincre que de pareils cas sont possibles. C'est ainsi qu'on peut se figurer dans la fig. 16 que l'élévation de température produise un premier contact des deux surfaces ζ en un point de ces surfaces même, et non au bord, et que la courbe d'intersection qui se forme ensuite s'étende jusqu'à un des plans limites. On doit se figurer alors un nouveau point, m_1, dans la fig. 16. Ce point doit être entouré de bandes d'abord fermées; puis doit venir une bande touchant AC en m; puis encore des bandes qui reposent sur AC, ainsi que le représente la fig. 16.

Il n'est pas impossible non plus qu'il se présente un liquide ternaire dont la température de solidification est un maximum. Ainsi p. ex. nous avons admis dans la fig. 16 que la bande hétérogène disparaissait en M; mais on peut tout aussi bien se figurer que cette bande ne disparaît pas en ce point, mais s'y ferme en devenant tangente au côté BC. Alors la bande ne disparaîtra qu'à une température plus élevée, en un point à l'intérieur du triangle, représentant la composition d'un liquide dont le point de solidification est un maximum.

Type 3.3.3.

Ici nous partons de cette idée que dans chacun des trois systèmes binaires il y a un liquide dont la température de solidification est un minimum. Parmi les nombreux cas que ce type peut offrir je n'en considérerai qu'un seul; j'admettrai d'ailleurs qu'il y a en outre un liquide ternaire dont la température de solidification est un minimum. Commençons de nouveau par considérer une température tellement basse que la surface ζ_m est toute entière au-dessous de la surface ζ_l. Par élévation de température il se produit un premier contact en un point de ces surfaces même. Dans la figure 20, m est la projection de ce point de contact, de sorte que m fait connaître la composition d'un liquide qui peut être en équilibre avec des cristaux mixtes de même composition.

Une petite augmentation de la température fait qu'il apparaît une courbe d'intersection fermée, à l'intérieur de laquelle la surface ζ_l est la plus basse; de sorte que l'isotherme de solidification de la bande hétérogène est enveloppée par l'isotherme de fusion. Par élévation de

la température la bande s'élargit, et à la température de solidification minima du système binaire AB les isothermes de fusion et de solidification de la bande touchent le côté AB en m_1; ce point fait connaître la composition du liquide binaire AB dont la température de solidification est un minimum.

A des températures plus élevées encore la bande n'est plus fermée; elle se termine sur AB de part et d'autre du point m_1. A la température minima du système binaire BC la bande touche le côté BC au point m_2, qui donne le liquide à point de solidification minimum.

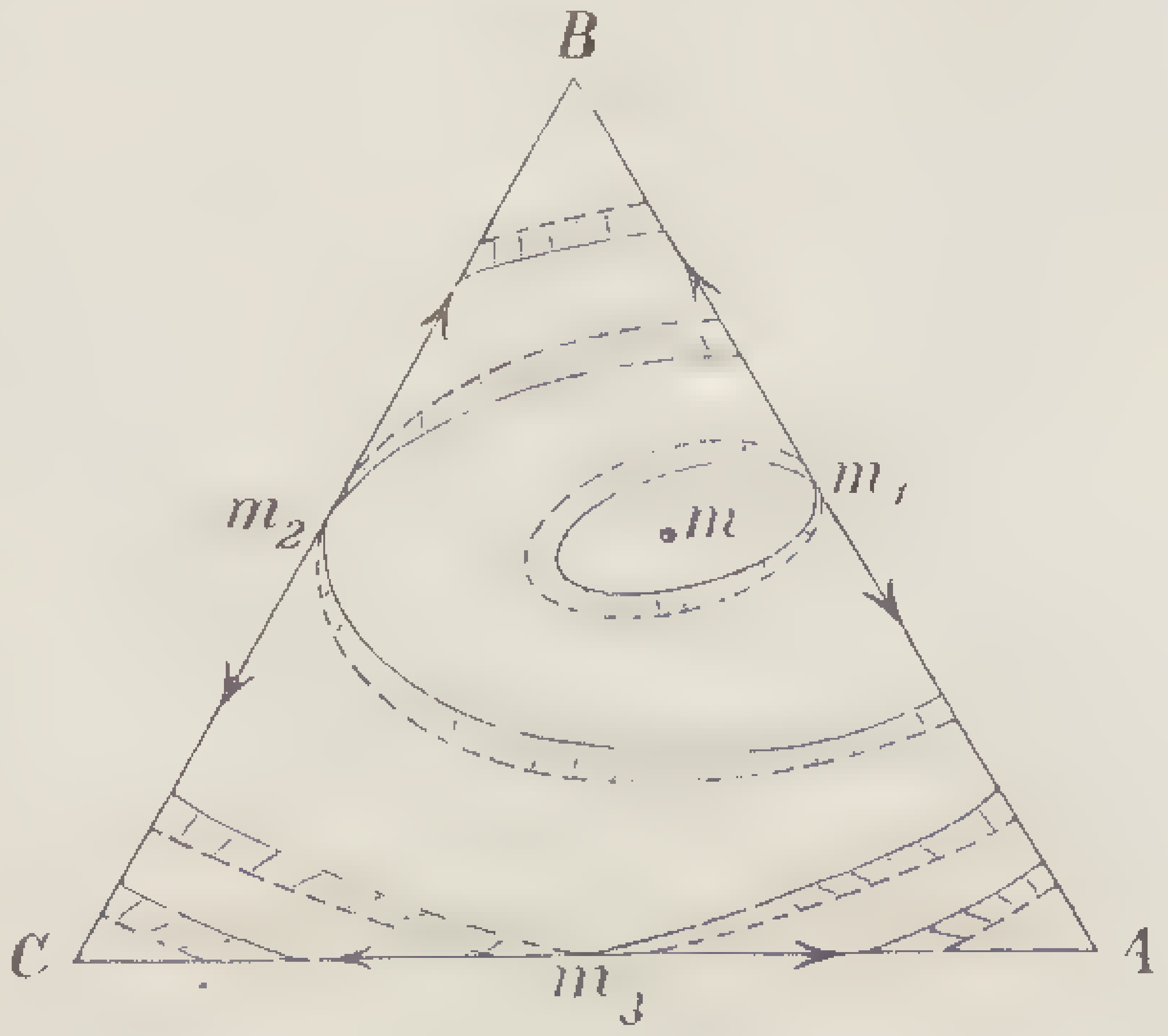


Fig. 20.

Plus haut encore la bande se divise en deux parties; l'une se déplace vers B, l'autre vers le côté CA. Il peut maintenant se produire encore un contact en m_3, sur le côté CA; ce point correspond au liquide binaire CA à point de solidification minimum. Puis cette bande se sépare à son tour en deux parties, dont l'une disparaît en A et l'autre en C.

Il est aisé de trouver les courbes de solidification de première espèce; il résulte de la fig. 20 que ces courbes doivent partir des sommets A, B et C et converger en m. Il en résulte en outre que de pareilles courbes se dirigent de m_1, m_2 et m_3 vers m. En tout on a donc trois faisceaux de courbes de solidification, qui rayonnent des points A, B et C pour se réunir en m. Ces trois faisceaux sont séparés par les trois courbes mm_1, mm_2 et mm_3.

Il est évident que ce type peut offrir bien d'autres cas encore; ainsi p. ex. on voit aisément que le liquide ternaire m à minimum de température de solidification peut faire défaut; notamment quand le premier contact des deux surfaces ζ a lieu dans le plan limite AB. Mais j'abandonne ces considérations au lecteur.

Type 2.2.2.

Dans ce type on rencontre un liquide à maximum de température de solidification dans chacun des trois systèmes binaires. On n'a qu'à se figurer que les lettres m, m_1, m_2 et m_3 de la fig. 20 soient remplacées

par M, M_1, M_2 et M_3; pour indiquer que l'on a affaire à des maxima il s'ensuit alors que les flèches, qui dans la fig. 20 font connaître le sens dans lequel la température s'élève, doivent changer de direction. On doit d'ailleurs introduire aussi un changement dans les bandes hétérogènes; notamment les isothermes de fusion et de solidification doivent changer de place, et il en est alors de même des champs des liquides et des cristaux mixtes. Pour ce qui regarde ensuite les courbes de solidification de première espèce, les circonstances seraient analogues à celles déduites de la fig. 20; mais les fontes changeraient de composition, pendant la solidification, dans un sens opposé, c. à d. que toutes les courbes de solidification rayonneraient du point M. Il y aurait ainsi trois faisceaux partant de ce point; l'un d'eux se dirigerait vers A, un autre vers B et le troisième vers C; ils seraient séparés par les courbes de solidification MM_1, MM_2 et MM_3.

Ainsi donc la variation de composition d'une fonte seraient différente suivant que la fonte serait représentée par un point de la région AM_1MM_3, de BM_1MM_2 ou de CM_2MM_3. Si la fonte était située dans la première région, par solidification elle se rapprocherait de plus en plus de la substance pure A; dans la seconde région elle se rapprocherait de B et dans la troisième de C. Il en résulte aussi que la température de solidification finale des fontes est différente pour les trois régions. J'abandonne les autres considérations au lecteur.

Type 2.3.3.

Nous admettons maintenant que l'on observe dans deux des systèmes binaires un liquide (m et m_1) dont la température de solidification est un minimum, tandis que le troisième système présente un liquide M dont la température de solidification est un maximum. Dans ce type aussi plusieurs cas sont imaginables; je n'en considérerai qu'un, représenté par la fig. 21.

Si nous partons d'une température tellement basse que la surface ζ_m est située toute entière au-dessous de la surface ζ_l, l'élévation de la température entraîne un premier contact dans le plan limite AB ou dans le plan BC. Si la température de solidification du liquide m est plus basse que celle du liquide m_1, la bande hétérogène apparaît d'abord en m, puis en m_1, de sorte qu'à une température un peu plus élevée que celle qui correspond à ce dernier point on a deux bandes hétérogènes, dans

le voisinage de m et de m_1. On reconnaît aisément que ces deux bandes sont opposées par leurs isothermes de fusion, ainsi que le représente la fig. 21.

A une certaine température les deux bandes se fusionnent en R, de sorte que le champ des cristaux mixtes, qui était continu au-dessus de cette température, est maintenant séparé en deux portions. Par une nouvelle augmentation de la température les deux bandes se séparent de nouveau; l'une des parties se déplace vers B, tandis que l'autre se déplace vers AC. On voit sur la figure que nous supposons que le point de solidification de la substance A est plus bas que celui de C; en effet, la bande passant par A se termine encore sur le côté CB. Si par contre A se solidifiait à une plus haute température que C, la bande passant par C devrait se terminer sur AB.

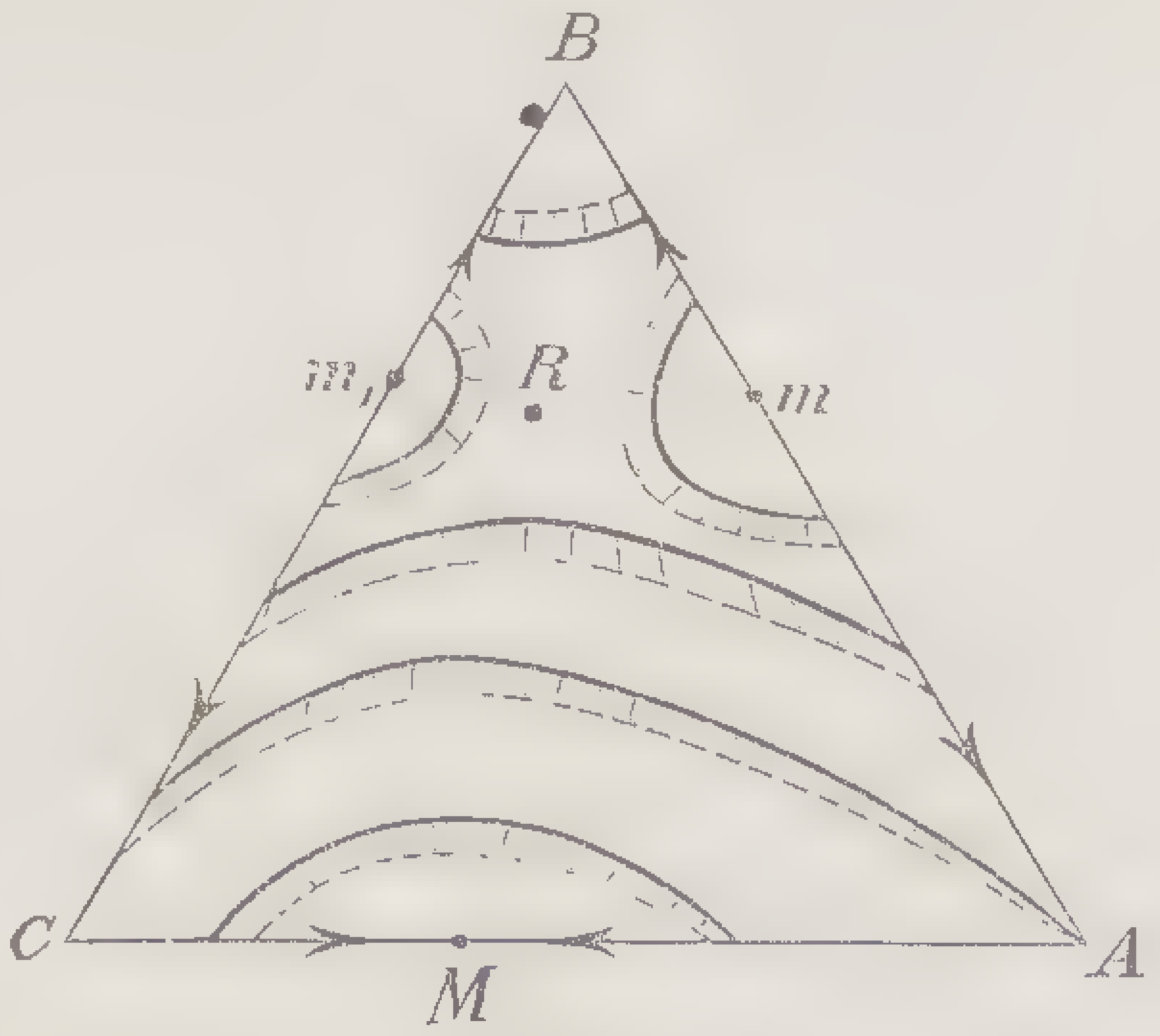


Fig. 21.

A des températures qui sont plus élevées que les points de congélation de A et de C, la bande aboutit de part et d'autre sur le côté AC, et elle disparaît sur ce côté au point M, qui fait connaître la composition du liquide dont la température de solidification est un maximum.

Il y a donc, dans le cas que nous considérons, quatre cristaux mixtes, savoir M, m, m_1 et R, qui peuvent coexister avec des liquides de même composition; ces cristaux mixtes n'offrent donc pas d'intervalle de fusion, mais ont un point de fusion bien déterminé. Cependant, si la température de solidification de M est un maximum et si celles de m et m_1 sont des minima, celle de R n'est ni un maximum, ni un minimum.

Si l'on envisage les isothermes de fusion et de solidification dans le voisinage des points A, B, C, M, m, m_1 et R, on trouve que toutes les courbes de solidification de première espèce doivent concourir pour une partie en m et pour une autre en m_1. On reconnaît aussi que toutes ces courbes doivent partir des points M et B. Il résulte de la considération des bandes hétérogènes dans le voisinage du point R que de ce point partent deux courbes de solidification, dont l'une va vers m et l'autre vers m_1; en ce point aboutissent d'ailleurs deux pareilles courbes, venant de B et M. En tout on a donc quatre faisceaux de courbes

de solidification; deux d'entr'eux émanent de M et les deux autres de B; deux faisceaux convergent vers m, venant l'un de M, l'autre de B; de même pour m_1. Ces quatre faisceaux sont limités par les quatre courbes de solidification qui concourent en R.

J'abandonne au lecteur l'examen des autres cas.

Type 2.2.3.

Dans ce type nous supposons que dans deux des systèmes binaires il y a un liquide à point de solidification maximum, et que dans le troisième il y en a un dont la température de solidification est un minimum.

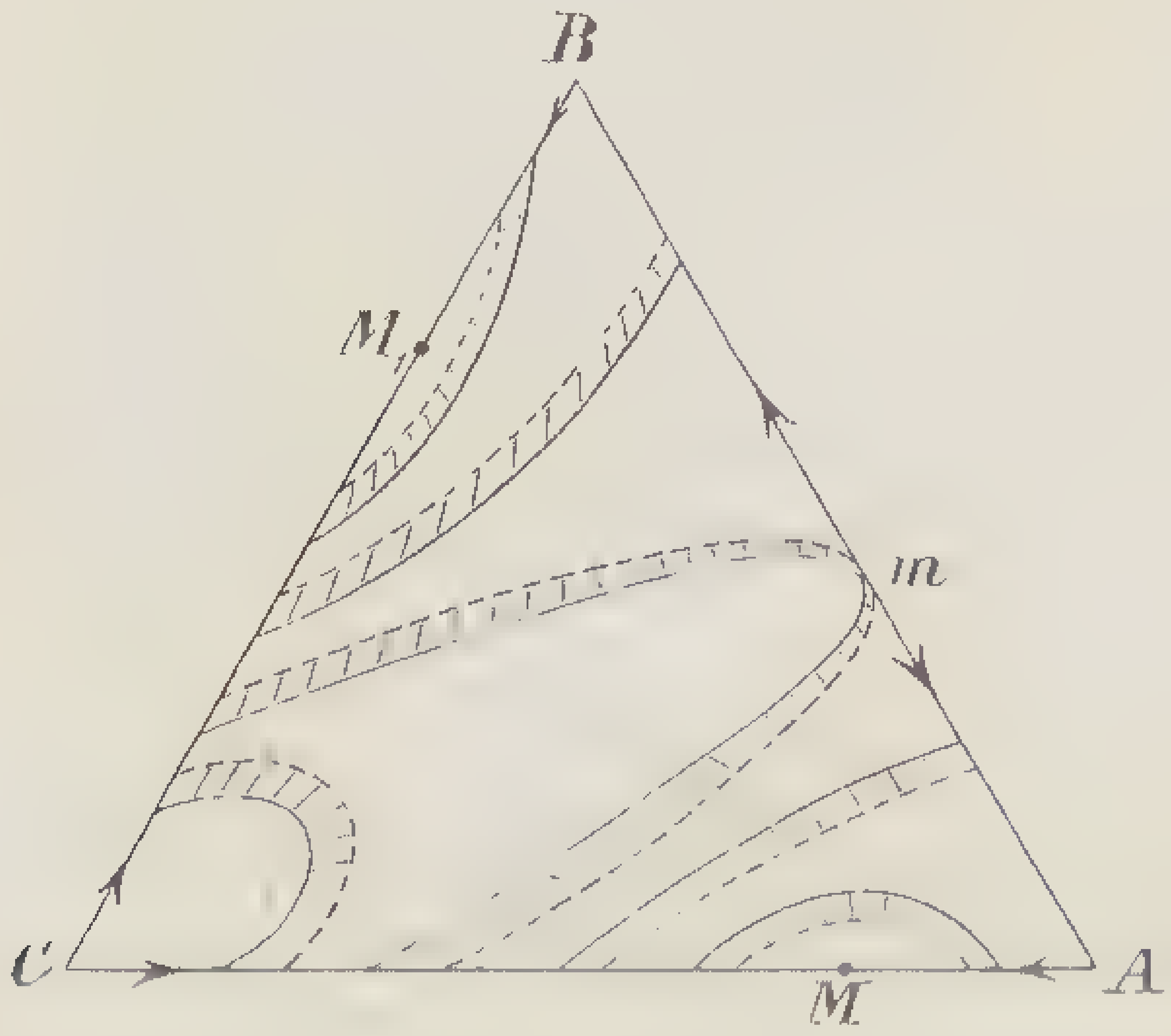


Fig. 22.

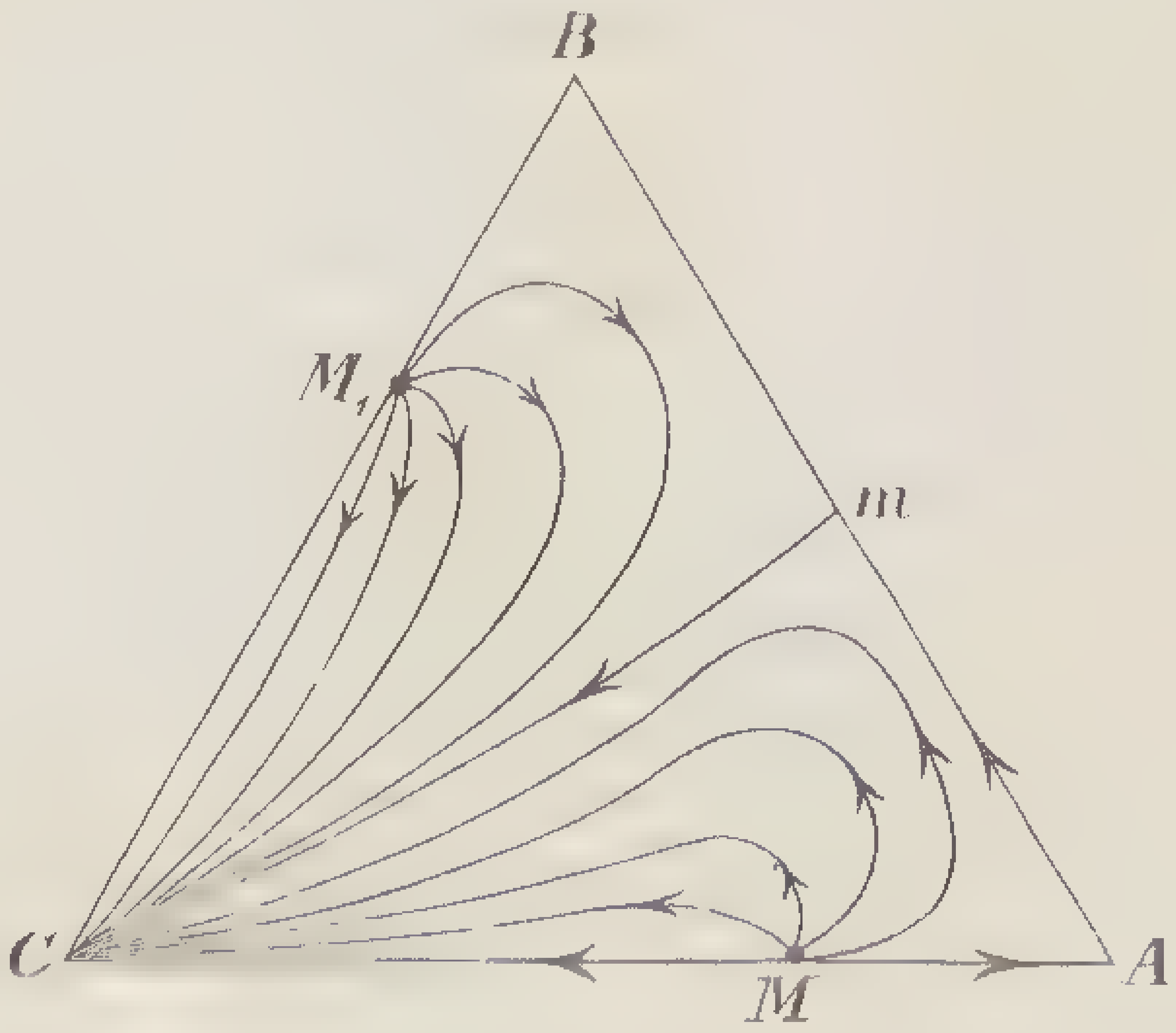


Fig. 23.

Soient m (fig. 22) la composition du liquide à température de solidification minima, M et M_1 celles des liquides à température de solidification maxima. Si nous partons encore une fois d'une température où la surface ζ_m est toute entière au-dessous de ζ_l, l'élévation de température entraîne un premier contact sur la ligne limite C. Nous admettrons ainsi que le liquide C a un point de solidification plus bas que ceux de tous les autres liquides de ce système.

Au-dessus du point de fusion de la substance C on voit apparaître, dans le voisinage du point C, une bande hétérogène, qui tourne vers ce point son isotherme de solidification. A mesure que la température s'élève cette bande s'étend, et à la température de solidification minima du système binaire AB elle touche le côté AB en m. Quand la température s'élève davantage, la bande se sépare en deux portions, et il en est de même du champ des cristaux mixtes. A des températures infé-

rieures aux points de fusion de A et de B, les bandes hétérogènes reposent d'une part sur le côté AB, et d'autre part sur AC et BC; les deux portions s'éloignent d'ailleurs de plus en plus l'une de l'autre. Si des deux substances A et B c'est la première qui a le point de fusion le plus bas, la bande qui passe par A au point de fusion de cette substance se termine sur AC entre C et M; alors l'autre portion aboutit encore sur AB et CB. A des températures plus élevées encore les bandes se rapprochent des points M et M_1, et elles disparaissent en ces points aux températures correspondantes.

Pour déduire l'allure des courbes de solidification de première espèce, nous devons de nouveau considérer les isothermes de fusion et de solidification dans le voisinage des points A, B, C, M, M_1 et m. On voit aisément que cette allure est telle que la représente la fig. 23. Toutes les courbes de solidification viennent se réunir en C; une partie d'entr'elles vient de M, l'autre de M_1. Les deux faisceaux sont séparés par une courbe de solidification allant de m à C.

Puisque toutes les courbes de solidification viennent se rencontrer en C, chaque fonte en voie de solidification doit changer de composition dans le sens de C.

Je n'ai traité qu'un exemple de ce type; le lecteur en examinera aisément d'autres.

Leyden, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université,
avril 1905.

SUR LA PARALLAXE DES NÉBULEUSES

PAR

J. C. KAPTEYN.

Ce que nous savons jusqu'ici de la distance des nébuleuses est bien peu de chose. Ces corps célestes ne se prêtent pas à des mesures fort précises, de sorte qu'une détermination directe de leur parallaxe est pour ainsi dire exclue. Les quelques tentatives que l'on a faites pour la déterminer dans le cas de nébuleuses particulièrement régulières n'ont donné aucun résultat positif.

L'étude des mouvements propres (m. p.) semble plus convenable pour donner au moins une idée générale de la distance de ces objets.

Les mesures spectroscopiques des vitesses radiales ont appris que les vitesses de ces nébuleuses sont du même ordre que celles des étoiles.

Dès que l'on connaîtra donc le m. p. astronomique de l'une ou l'autre nébuleuse, on pourra conclure, avec quelque probabilité, que la distance de cette nébuleuse est du même ordre que celle des étoiles dont le m. p. est le même.

Mais entretemps il ressort des observations, — et celles que je mentionnerai tantôt ne laissent aucun doute à cet égard —, que jusqu'ici on n'a pas encore pu constater, avec quelque certitude, de mouvement propre pour aucune nébuleuse. Il ne faut pas conclure de là pourtant que ce m. p. est excessivement petit. Ce n'est que tout récemment que l'on a commencé à fixer aussi exactement que possible la situation d'un grand nombre de nébuleuses, et les erreurs d'observation sont considérables. L'influence de ces erreurs sur le mouvement propre annuel peut aisément atteindre 0″2, 0″3 et même davantage.

Il est assez naturel de tâcher de diminuer l'influence des erreurs d'observation en déterminant, non le m. p. individuel, mais le m. p. moyen d'un grand nombre de nébuleuses.

On pourrait alors comparer ce moyen m. p. avec le moyen mouvement de diverses classes d'étoiles, dont la moyenne distance est connue, au moins approximativement, — ou mieux encore, peut-être, avec la moyenne vitesse radiale des nébuleuses, déterminée à l'aide du spectroscope, — afin d'obtenir de cette façon une idée générale de la distance.

Malheureusement, en prenant la moyenne d'un grand nombre de valeurs observées pour le m. p. total, quand il est petit, on ne gagne pas beaucoup en précision. La raison en est que dans ce cas l'influence d'une erreur d'observation déterminée n'est pas du tout contrebalancée par une autre, égale mais de signe contraire. Admettons p. ex. que deux nébuleuses aient réellement un m. p. total de 0″01. Supposons en outre que pour l'une d'elle on ait commis une erreur de 0″10 dans le sens du m. p., et pour l'autre une erreur de même grandeur, mais en sens contraire. Le m. p. observé du premier astre serait donc 0″11 et celui du second 0″09. On reconnaît qu'en prenant la moyenne on n'est pas plus avancé.

Aussi longtemps que les erreurs d'observation restent plus grandes que le m. p. vrai, il est impossible pour cette raison que la comparaison du m. p. astronomique avec la vitesse mesurée au spectroscope conduise à un résultat, quelques nombreuses que soient les observations.

La difficulté en question disparaîtrait si l'on pouvait faire usage, non du m. p. total, mais de l'une ou l'autre *composante* de ce m. p. dont le signe changerait avec la direction. Dans ce cas, en évitant — ou en déterminant — les erreurs systématiques, on augmenterait la précision proportionnellement à la racine carrée du nombre de données contribuant à la moyenne.

Une pareille composante du m. p. est celle qui est dirigée vers l'antapex. Cette composante, en effet, permet de trouver le m. p. parallactique moyen, qui fournit la mesure de la parallaxe moyenne.

Je ne m'étendrai pas ici sur l'hypothèse qui sert de base à ces considérations. Je me contenterai de dire qu'on en déduit que la somme des projections du m. p. *péculiaire* d'un grand nombre de nébuleuses sur une direction déterminée disparaît, ou bien qu'on peut traiter les composantes des m. p. péculiaires comme des erreurs d'observation.

Soient

h le mouvement solaire linéaire;

ρ la distance d'une nébuleuse à notre système solaire;

λ la distance angulaire de la nébuleuse à l'apex du mouvement solaire;

υ, τ les composantes du m. p. observé dans la direction de l'antapex et dans une direction perpendiculaire;

p la composante du m. p. péculiaire vers l'antapex.

Alors le m. p. parallactique est:

$$\frac{h}{\rho} \sin \lambda = \upsilon - p.$$

Si l'on écrit cette équation pour chaque nébuleuse en particulier, les p disparaissent en prenant la moyenne entre toutes ces équations, et l'on trouve une détermination de la valeur moyenne de $\frac{h}{\rho}$, c. à d. de la parallaxe séculaire moyenne.

Ou mieux encore:

Puisque l'on peut traiter les p comme des erreurs d'observation, qui se mêlent aux erreurs d'observation réelles des υ, on peut écrire pour chaque nébuleuse l'équation de condition

$$\frac{h}{\rho} \sin \lambda = \upsilon. \qquad (1)$$

Prenant alors la même valeur de ρ pour toutes les nébuleuses, on déduit de toutes ces équations la valeur de $\frac{h}{\rho}$, en appliquant la méthode des moindres carrés.

J'ai depuis longtemps désiré me faire, de cette façon, une idée de la distance des nébuleuses, mais jusqu'ici j'ai toujours reculé devant le labeur assez considérable qu'une pareille étude exigerait.

Or, depuis quelques années cet obstacle a disparu, grâce au travail de M. le Dr. MÖNNICHMEYER, assistant à l'observatoire de Bonn [1]). Dans ce mémoire ont été réunis, d'une manière presque idéale pour le but que je me propose, tous les matériaux utiles, disponibles à l'époque de la publication.

Ce travail contient les observations propres de M. MÖNNICHMEYER, relatives à pas moins de 208 objets; comme tels il a choisi des astres

[1]) *Veröff. d. Kön. Sternw. zu Bonn*, N°. 1.

dont la situation pouvait être déterminée avec une précision notable, ou du moins satisfaisante. De plus, M. Mönnichmeyer a réuni toutes les observations faites antérieurement sur ces objets.

J'ai fait usage exclusivement de ces observations-là où la nébuleuse a été rattachée par les différents observateurs à la même étoile (ou aux mêmes étoiles); j'ai laissé de côté les observations relatives à des objets pour lesquels M. Mönnichmeyer n'a pas pu déterminer les erreurs d'observation personnelles. Les observations dont je me suis servi sont donc celles que M. Mönnichmeyer a communiquées aux pages 59 à 70 de son travail, abstraction faite des objets indiqués par la lettre M dans la 2e colonne de la liste aux pages 15 à 17 et aussi des nébuleuses planétaires, des amas stellaires et de la nébuleuse annulaire *h* 2023 (l. c. p. 17).

Il restait 168 nébuleuses.

On peut se faire une idée de la précision des observations au moyen de l'erreur d'observation que M. Mönnichmeyer donne, à la p. 9, pour ses propres mesures, et au moyen des tableaux aux pages 18 à 25 de son mémoire.

J'ai trouvé que cette précision ne différait pas beaucoup d'un observateur à un autre, hormis les observations de M. Rümker. C'est pourquoi j'ai accordé partout des poids proportionnels au nombre d'observations; pour Rümker seul j'ai réduit ce poids au tiers. Pour Schmidt le nombre d'observations n'est pas donné. Pour des raisons exposées par M. Mönnichmeyer, ces dernières observations restent quelque peu sujettes à caution („immerhin etwas fraglich"; l. c. p. 14). C'est pourquoi je n'ai donné aux résultats de M. Schmidt que le poids d'une seule observation.

De beaucoup le plus grand nombre des observations ont été faites dans les périodes 1861 à 1869 et 1883 à 1893; ce qui m'a permis de combiner les données, dans presque tous les cas, sans trop nuire à la précision, tout d'abord en *deux* différences normales. Cette opération simplifiait énormément le calcul des m. p. et des poids qu'il leur fallait attribuer.

Puis j'ai déduit de ces m. p. les composantes υ et τ, en prenant pour position de l'apex: $A_{75} = 276°$, $D_{75} = +29°5$.

J'ai groupé toutes les données dans les mêmes trois classes que M. Mönnichmeyer a admises et qu'il décrit à la page 9 comme suit:

1ère classe. Nébuleuses à noyau semblable à une étoile jusqu'à la 11e grandeur;

2e classe. Nébuleuses à noyau médiocrement condensé, dont l'éclat n'est pas inférieur à celui d'étoiles de 11e grandeur;

3e classe. Objets d'observation difficile; en premier lieu nébuleuses irrégulières n'offrant aucun point nettement marqué, puis tous les objets à faible éclat et les nébuleuses allongées.

A la page 9 de son travail, M. Mönnichmeyer indique pour la plupart des objets quelle est la classe dans laquelle il les a placés. Les nébuleuses qui n'y figurent pas, je leur ai moi-même donné une place d'après les descriptions aux pages 27 à 54; notamment *h* 693, 1088, 1225 dans la classe I; *h* 421, 1017, 1212, 1221, 1251, 3683 dans la classe II; *h* 316, 1461 dans la classe III.

Les mouvements propres communiqués sont relatifs; ils sont relatifs aux étoiles de comparaison considérées. M. Mönnichmeyer a examiné lui-même le m. p. de ces étoiles de comparaison, mais, parmi les objets dont je me suis servi, il n'a trouvé de m. p. notable que pour les sept suivants. μ_α et μ_δ sont les m. p. en ascension droite et en déclinaison:

Etoile de comparaison n°.	mag.	ayant servi pour	μ_α	μ_δ	m. p. total en arc de gr. c.	υ	$\sin\lambda$
15	6,0	*h* 132	$+0^s,0140$	$-0'',089$	$0'',227$	$+0'',225$	0,94
90	8,8	*h* 805	+ 0237	— 170	352	156	1,00
129	6,1	*h* 1171	— 0170	— 127	257	+ 255	0,97
164	7,1	*h* 1329	— 013	00	192	+ 167	0,99
168	9,5	*M* 90	+ 014	00	204	— 180	0,98
208	4,7	Π 542	— 0050	+ 010	075	+ 055	0,80
242	6,6	*h* 2050	— 0134	— 152	199	— 197	0,45

M. Mönnichmeyer a tenu compte de ces m. p. avant d'établir définitivement les différences en α et δ, nébuleuse-étoile. Dans aucun autre cas il n'a apporté une correction pour le m. p. des étoiles de comparaison.

La plupart des observateurs ont employé le micromètre à anneau. Dans l'emploi de cet instrument la source la plus importante d'erreurs systématiques réside dans les erreurs personnelles dans la détermination des ascensions droites. M. Mönnichmeyer a déterminé ces erreurs avec un soin extrême.

On peut considérer cependant comme une heureuse circonstance que ces erreurs n'ont pas d'influence sur la valeur finale du mouvement parallactique moyen, du moins dans le cas idéal où les nébuleuses sont distribuées régulièrement sur les 24 heures d'ascension droite. En effet, ou pourra admettre qu'il n'y a pas de variation systématique de la distance des nébuleuses à notre système solaire avec l'ascension droite. Cela posé, l'erreur personnelle doit avoir une influence égale, mais de sens contraire, sur le m. p. des nébuleuses dont la distance à l'apex est la même et qui sont situées de part et d'autre de ce point.

A la vérité la distribution en ascension droite est loin d'être uniforme, mais cela n'empêche pas que les erreurs personnelles qui pourraient encore rester après l'examen de M. Mönnichmeyer doivent être considérablemeut réduites dans le résultat final. Je me suis néanmoins assuré de l'excessive petitesse de ces erreurs résiduelles. A cet effet j'ai cherché la moyenne des m. p. en ascension droite pour chaque heure d'ascension droite On peut s'attendre à ce que, dans la simple moyenne de toutes ces moyennes par heure, non seulement les mouvements propres péculiaires, mais encore, et pour la raison susdite, les mouvements propres parallactiques se contrebalancent parfaitement; de sorte que l'on peut admettre que la moyenne définitive représente l'influence restante des erreurs personnelles sur le m. p. déterminé.

J'ai trouvé pour cette moyenne:

$$\overline{\mu_\alpha} = -\,0^s{,}0004.$$

Les heures contenant un grand nombre de nébuleuses n'ont pas contribué plus que les heures pauvres à cette moyenne. Aussi le poids de la détermination n'est-il que les 0,4 à peu près de ce qu'il serait dans le cas d'une distribution uniforme.

Pour trouver une valeur dont le poids est notablement plus grand, on peut commencer par combiner deux à deux les heures qui sont placées symétriquement par rapport à l'apex; dans ces moyennes les mouvements propres parallactiques sont déjà éliminés, de sorte que les 12

moyennes ainsi obtenues peuvent être soumises à une nouvelle médiation, en tenant compte de leur poids. J'ai trouvé ainsi

$$\mu_\alpha = + 0^s,0006. \tag{2}$$

On voit par là que M. Mönnichmeyer a parfaitement réussi à déterminer les erreurs personnelles, et que les erreurs résiduelles doivent être excessivement petites.

D'après ce que je viens de dire, ces erreurs ne se retrouvent que considérablement réduites dans le résultat pour le mouvement parallactique. Je crois donc qu'il est parfaitement permis de les négliger dans la suite

Pour obtenir une bonne idée de la précision réellement obtenue, j'ai ajouté à la subdivision en 3 classes une nouvelle subdivision de celles-ci en un certain nombre de sous-classes (ayant autant que possible le même poids). J'ai obtenu ainsi les résultats suivants.

Classe	α	nombre de nébul.	τ	$\frac{h}{\rho}$	e p.	π	e. p.
I	0^h0^m — 5^h33^m	13	+0″,014	—0″,039	±0″,023	—0″,009	±0″,005^5
	5 33 —10 57	12	— 043^5	+ 051	022	+ 012	5
	10 57 —12 22	10	— 045	+ 034	023	+ 008	5^5
	12 22 —12 45	9	— 004	— 027	022	— 006^5	5
	12 45 — 0 0	10	— 008	+ 013	023	+ 003	5^5
II	0 0 — 9 50	12	+ 021	+ 014	019	+ 003	4^5
	9 50 —11 10	10	— 004	— 016	019	— 004	4^5
	11 10 —12 16	11	— 008	— 037	020	— 009	5
	12 16 —12 28	12	+ 019	— 040	020	— 009^5	5
	12 28 — 0 0	14	+ 000^5	— 040	020	— 009^5	5
III	0 0 —12 14	20	+ 030	+ 016	019	+ 004	4^5
	12 14 —12 32	16	— 016	+ 038	019	+ 009	4^5
	12 32 — 0 0	19	+ 016	— 036^5	018	— 009	4
Simple moyenne des 13 résultats		168	-0″,004	0″,005	±0″,005	—0″,0013	±0″,0012

Dans ce tableau j'ai mentionné les valeurs de τ uniquement pour montrer que là non plus on ne constate plus aucune trace d'erreur.

Pour déduire des parallaxes séculaires $\frac{h}{\rho}$ les parallaxes annuelles ordinaires π, j'ai divisé par 4,20, ce qui est, d'après les déterminations de M. Campbell, le nombre de distances solaires dont notre système solaire se déplace annuellement.

Pour déterminer les erreurs probables, j'ai supposé que la composante v toute entière devait être considérée comme erreur d'observation. L'erreur ainsi commise ne peut avoir qu'un effet insensible.

Si l'on calcule l'erreur probable pour un des 13 résultats obtenus pour la parallaxe séculaire, en partant de l'accord entre ces divers résultats, on trouve 0",023, un nombre qui ne diffère pas notablement des erreurs probables trouvées directement. Ce qui prouve encore une fois, jusqu'à un certain point, la faible influence des erreurs personnelles restantes.

La dernière ligne donne la simple moyenne des 13 valeurs individuelles.

On trouve ainsi comme parallaxe annuelle moyenne:

$$-0'',0013 \pm 0'',0012 \text{ (168 nébuleuses).} \tag{3}$$

Telle est la parallaxe relative, prise par rapport aux étoiles de comparaison dont la grandeur moyenne est

$$8,75.$$

Ainsi que je l'ai dit tantôt, M. Mönnichmeyer a tenu compte du m. p. pour 7 des 183 étoiles de comparaison. Si l'on n'en tient pas compte, on trouve pour la parallaxe une valeur plus petite de 0",0004; on a donc finalement comme:

Parallaxe moyenne relative des 168 nébuleuses par rapport à la moyenne des étoiles de grandeur 8,75 :

$$-\mathbf{0'',0017} \pm \mathbf{0'',0012} \text{ (e. p.)} \tag{4}$$

Au n°. 8 des *Publ. of the Astr. Laboratory at Groningen* on trouve comme parallaxe moyenne des étoiles de grandeur 8,75 la valeur

$$0'',0063. \tag{5}$$

Mais cette valeur doit être corrigée,

1°. parce que notre connaissance de la vitesse du système solaire est notablement améliorée depuis cette époque;

2°. parce que la déduction de cette valeur est entachée d'une petite erreur.

Toutefois, pour les étoiles de grandeur 8,75 ces deux causes d'erreur se compensent sensiblement, de sorte que j'ai renoncé à toute correction. Il y a d'ailleurs lieu d'espérer que sous peu les valeurs données dans *Publ.* n°. 8 subiront encore une notable amélioration. Je crois donc bien faire en remettant jusque là la correction des déterminations actuelles.

Si nous admettons donc provisoirement la valeur (5), il vient pour la

Parallaxe moyene *absolue* des 168 nébuleuses

0″,0046 ± 0″,0012 (e. p.). (6)

Je dois toutefois y ajouter expressément qu'en réalité ce dernier résultat est moins certain que (4), parce que nous venons d'ajouter l'incertitude de la parallaxe moyenne des étoiles de grandeur 8,75 à celle de la parallaxe *relative* des nébuleuses.

Cette valeur (6) correspond assez bien à la parallaxe moyenne des étoiles de 10ᵉ grandeur.

Je ne veux pas toutefois attacher beaucoup d'importance à la valeur exacte de la parallaxe ici trouvée, mais je désire attirer simplement l'attention sur le fait, qu'il a été possible de déduire, des observations faites pendant une bonne trentaine d'années seulement, une valeur pour la parallaxe moyenne des nébuleuses, du moins prise par rapport à des étoiles d'une grandeur déterminée, ayant la petite erreur probable mentionnée ci-dessus. Et comme un tel résultat a été obtenu rien que par des observations *visuelles*, nous pouvons nous attendre à ce que des épreuves photographiques viennent fournir, même à bref délai, des idées générales fort dignes de confiance sur la situation des nébuleuses dans l'espace.

Le nombre des petites nébuleuses que la photographie permet de fixer est énormément grand, et ce sont ces petites nébuleuses qui se prêtent le mieux à des mesures précises.

M. Max Wolff a découvert et mesuré, sur une plaque qu'il avait obtenue, en 150 minutes, avec son télescope de Bruce (ouvert. 40 cm., dist. foc. 202 cm.), pas moins de 1528 nébuleuses, disposées autour de 31 Comae comme centre [1]).

[1]) *Publ. Königstuhl* I, p. 127.

Cette richesse de matériaux permettra de se contenter des nébuleuses dont il est possible de mesurer la situation d'une manière fort précise.

Les erreurs personnelles disparaîtront parce qu'en général on réussira aisément à viser aux deux époques un même point. Les m. p. péculiaires seront éliminés d'autant plus sûrement que les données seront plus nombreuses et réparties sur une plus grande partie du ciel. Linexactitude de la précession n'a aucune influence, du moins sur la parallaxe relative.

Il me semble que de cette manière on arrivera, déjà en une dizaine d'années, à des résultats dont la précision dépassera de beaucoup celle du résultat obtenu ici. Voilà pourquoi ce dernier résultat, bien qu'il ne doive être considéré que comme provisoire, nous fait espérer que sous peu nous serons fixés d'une manière suffisante sur l'ordre de grandeur des distances des nébuleuses.

Le même traitement auquel nous avons soumis ici les nébuleuses peut évidemment être appliqué à d'autres groupes d'objets. J'ai l'intention de l'appliquer notamment aux étoiles à hélium et, si possible, aux étoiles du 5^{e} type de Pickering.

Enfin il est juste de faire remarquer que, si l'examen précédent a quelque mérite, l'honneur en revient à M. Mönnichmeyer. Car la peine qu'a coûté la déduction des résultats précédents est tout à fait insignifiante, en comparaison de son labeur soigneux et de longue durée.

Quatrième et Cinquième Livraisons.

F. A. H. Schreinemakers. Les chromates alcalins.......................... Page 313
W. H. Julius. Une nouvelle méthode pour déterminer la loi suivant laquelle le pouvoir rayonnant du disque solaire varie du centre au bord.................... „ 344
H. Kamerlingh Onnes et ses collaborateurs. Contributions à la connaissance de la surface ψ de van der Waals.. „ 358
W. Burck. Sur des plantes qui, à l'état sauvage, présentent le caractère de races intermédiaires dans le sens de la théorie de la mutation.......................... „ 445
F. A. H. Schreinemakers. Cristaux mixtes dans des systèmes ternaires............ „ 462
J. C. Kapteyn. Sur la parallaxe des nébuleuses.................................. „ 502
Programme de la Société pour l'année. Discours de M. M. Korteweg sur Beeckman, Bosscha sur Simon Stevin, et Kapteyn sur les Courants d'éoiles..........Page I—LIV

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seule[illegible]sons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections de la première Série (Tomes I à XXX, années 1866—1896) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 120 florins (250 francs, 200 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM — IMPRIMERIE DE JOH. ENSCHEDÉ ET FILS.

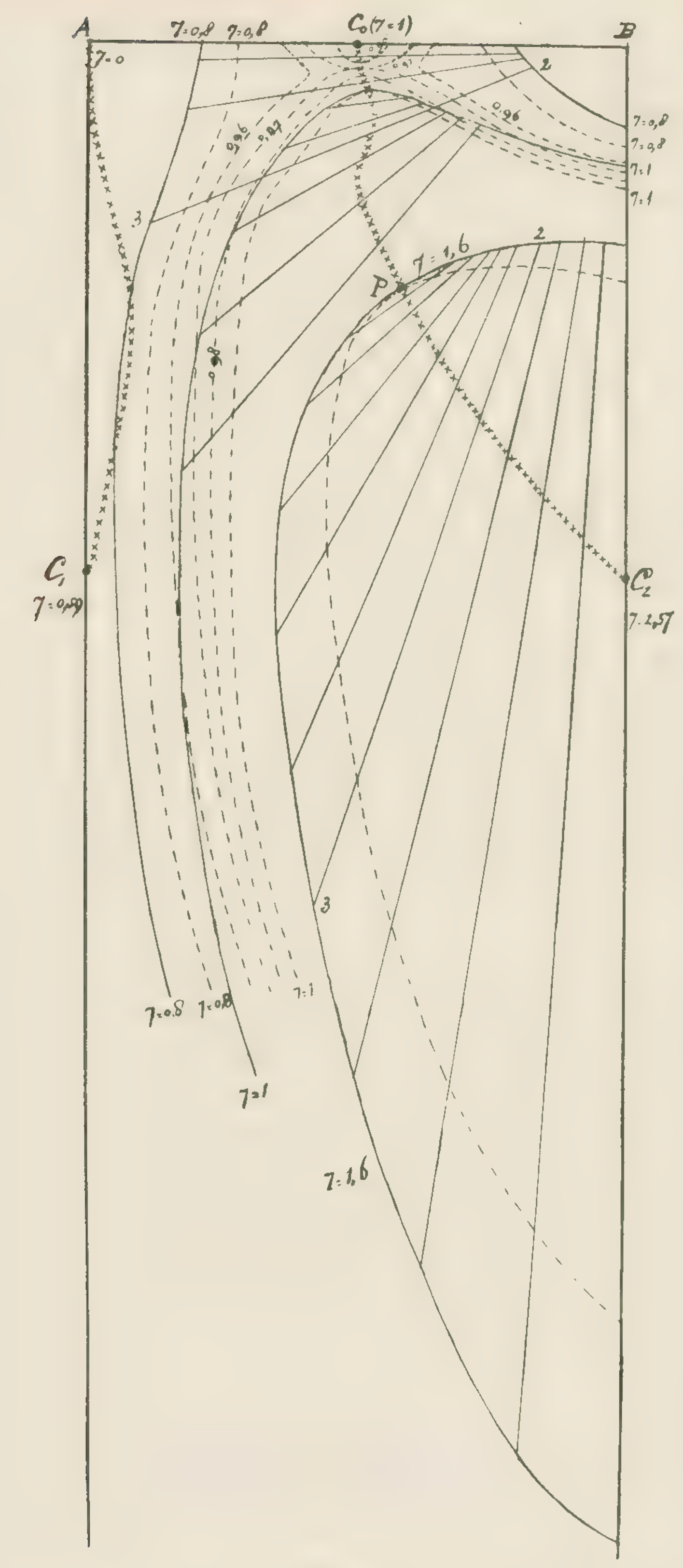


Fig. 1.

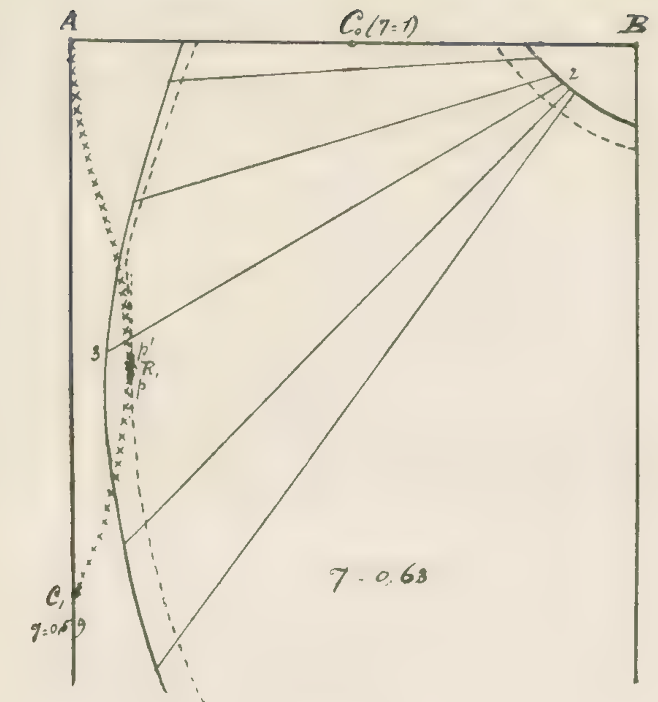


Fig. 2.

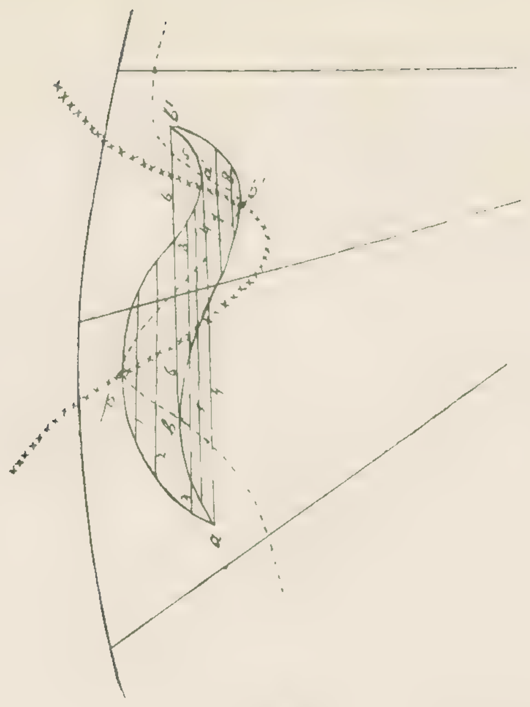


Fig. 3*a*.

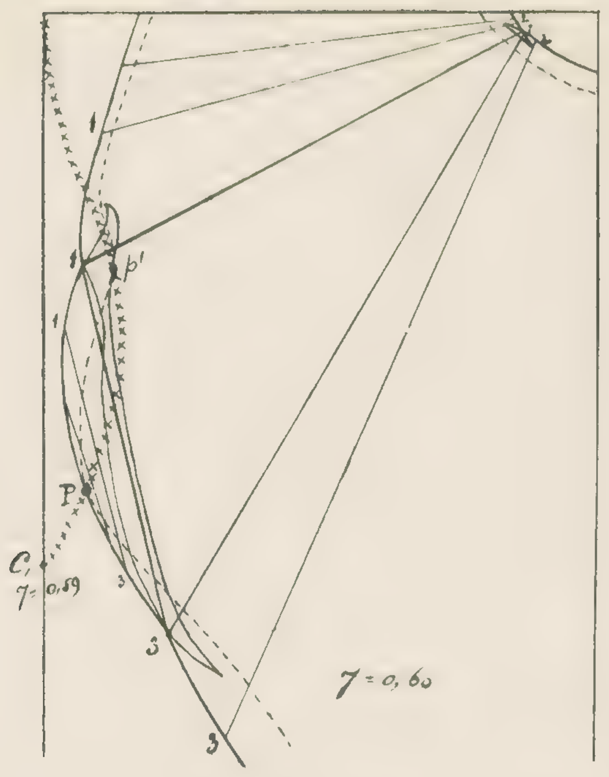


Fig. 5.

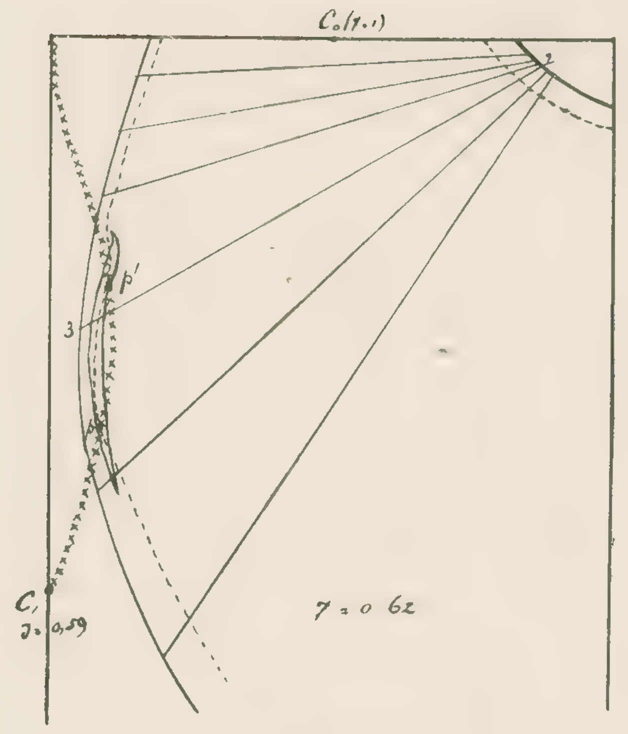


Fig. 3.

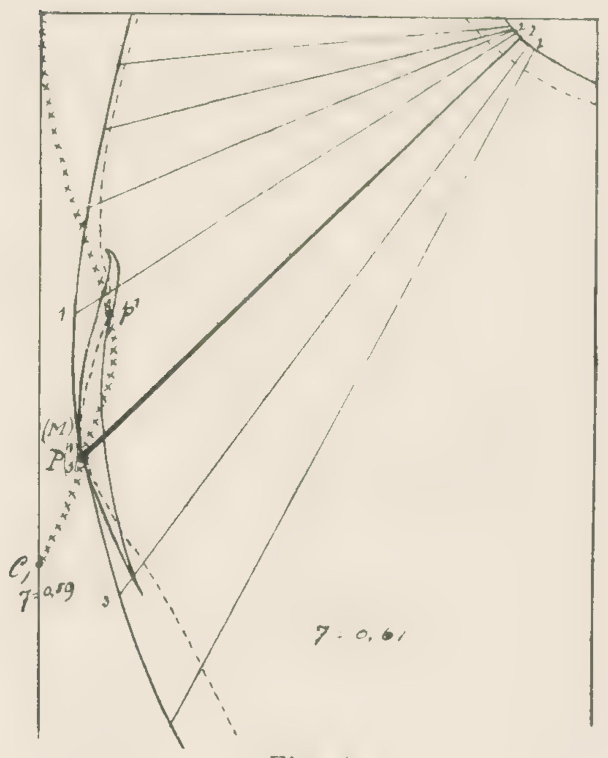


Fig. 4.

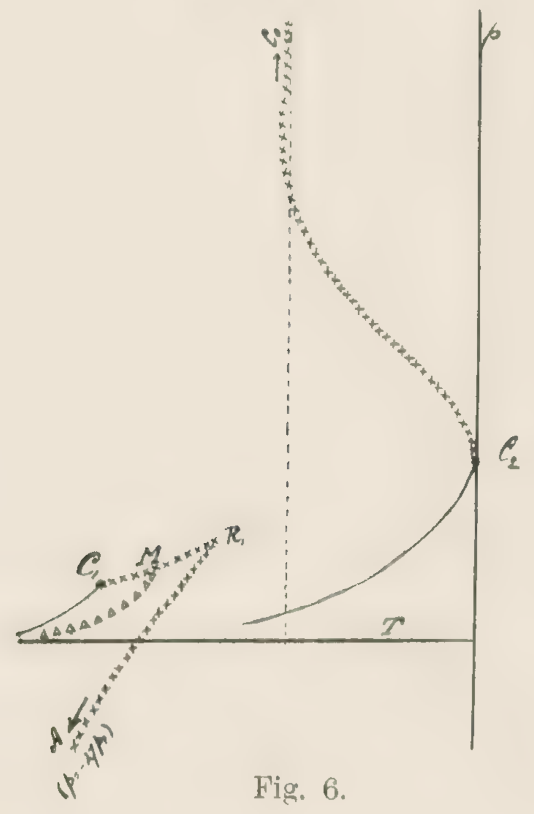


Fig. 6.

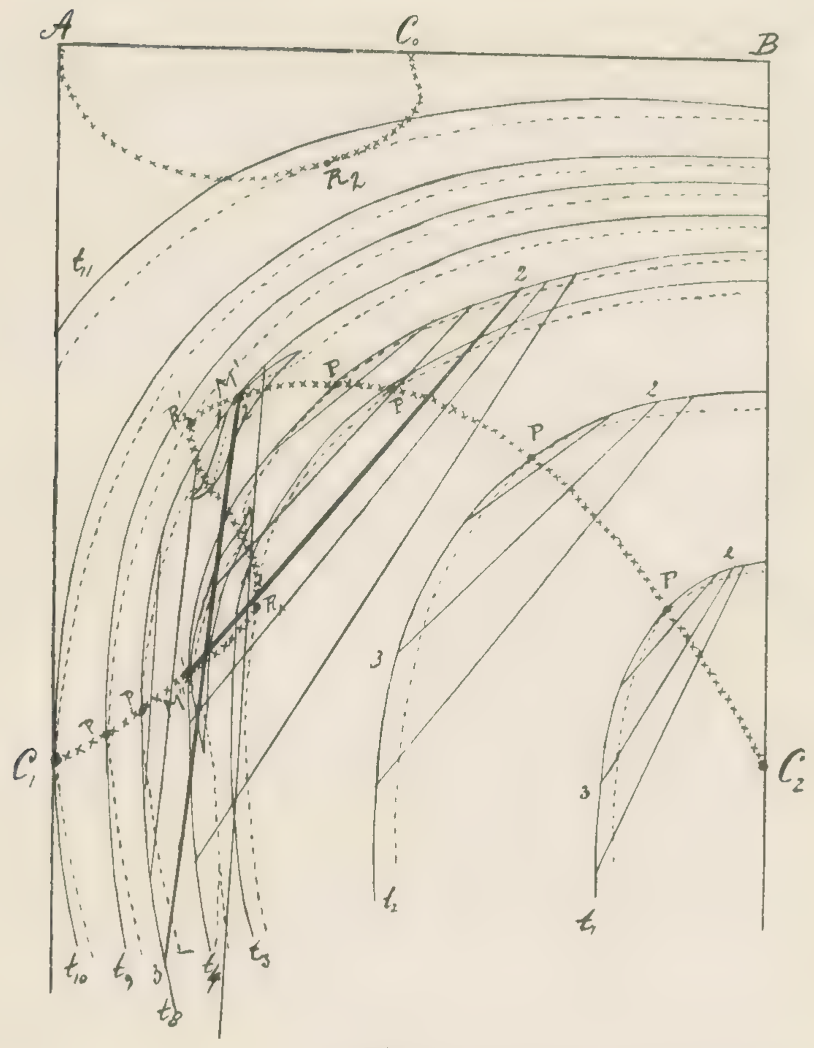


Fig 8.

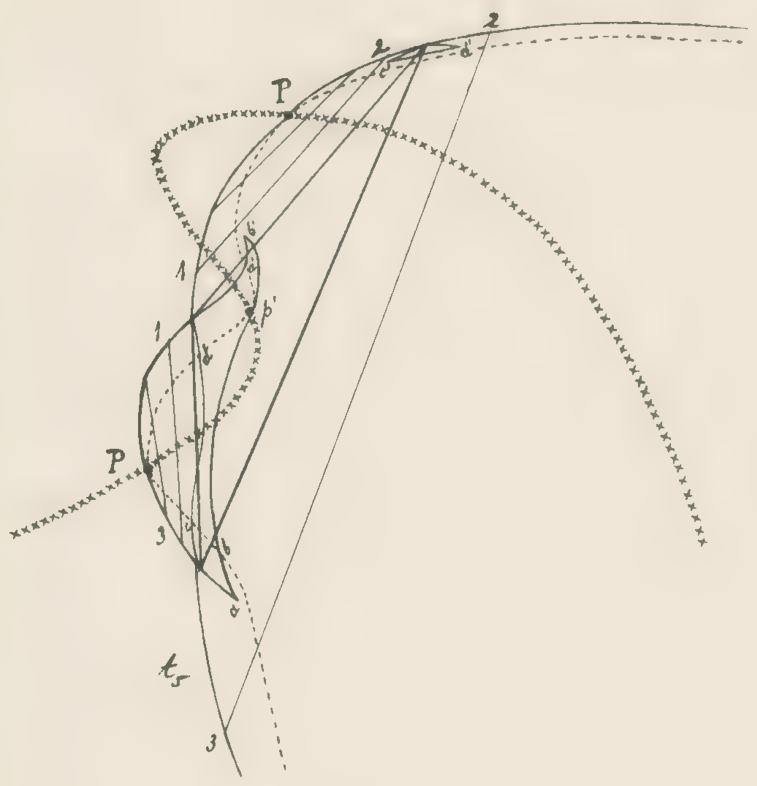


Fig. 9.

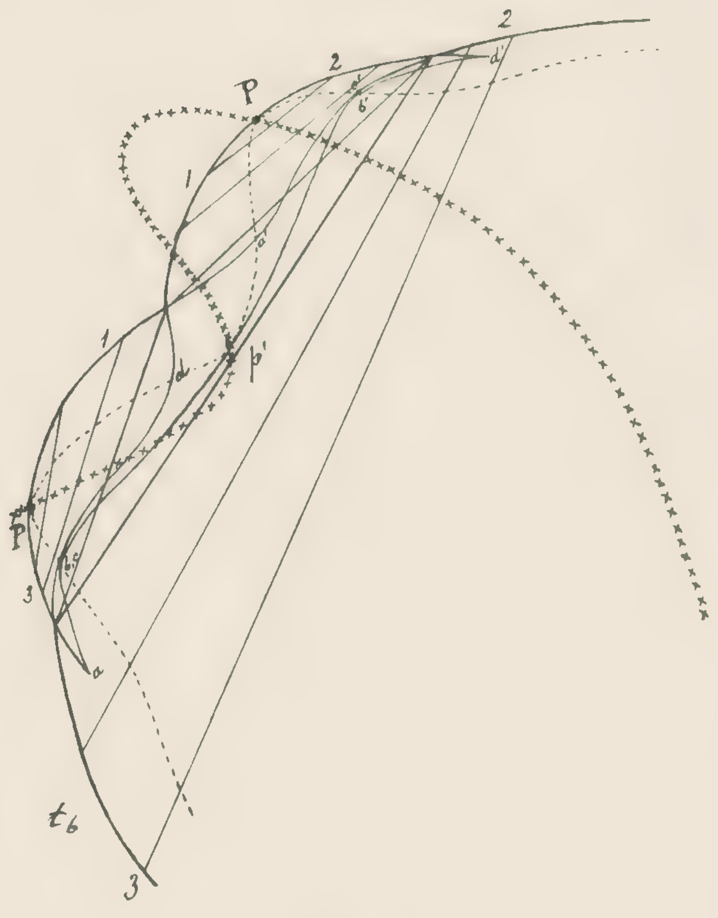


Fig. 10.

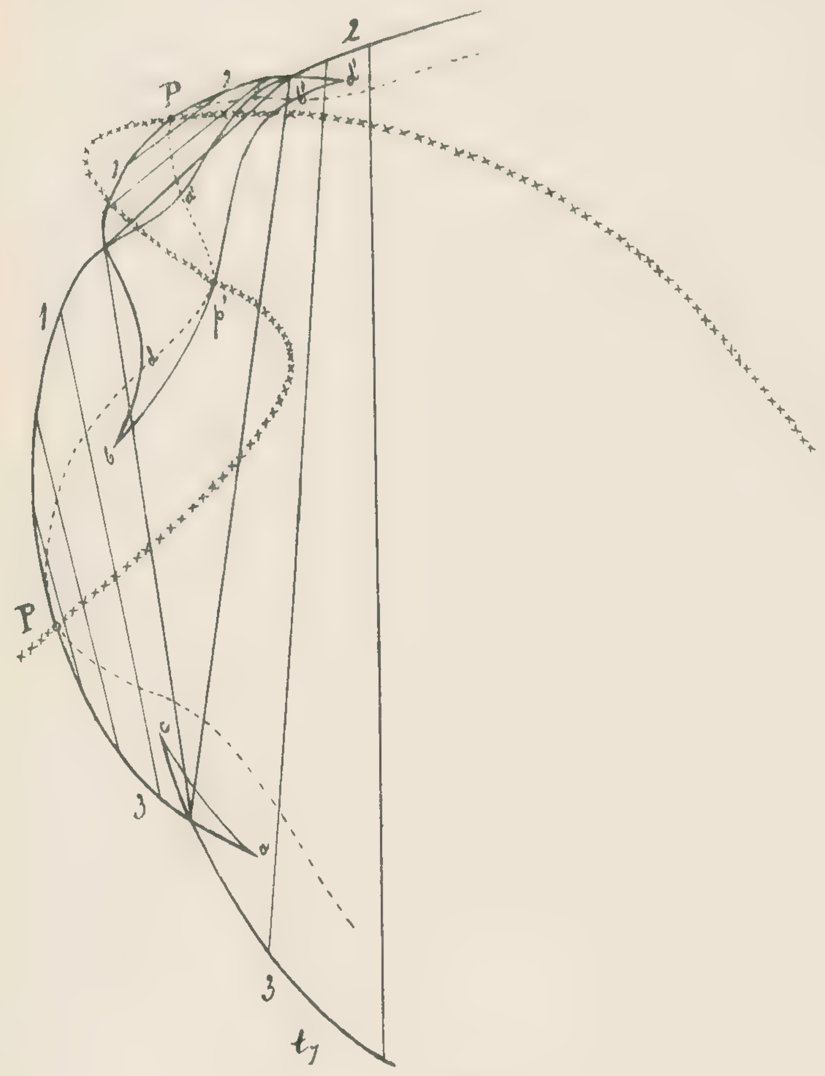


Fig 11.

Fig. 6*a*.

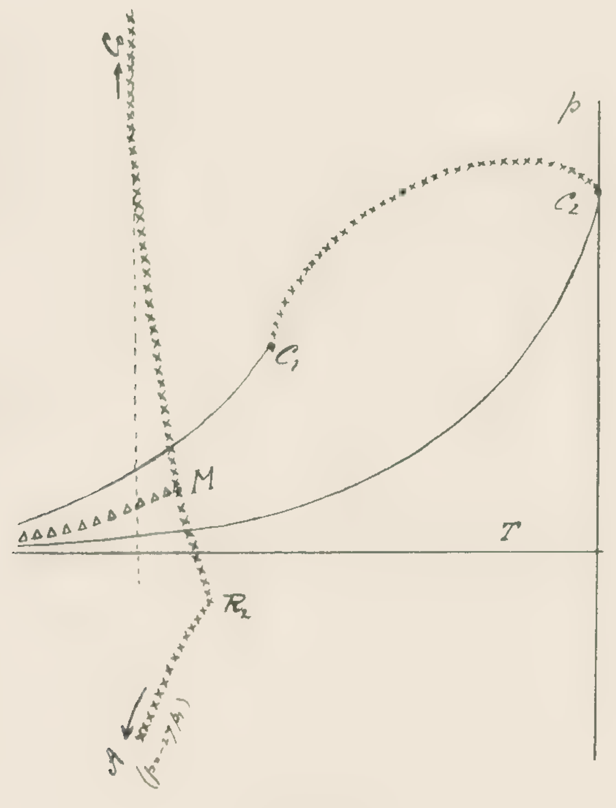


Fig. 7.

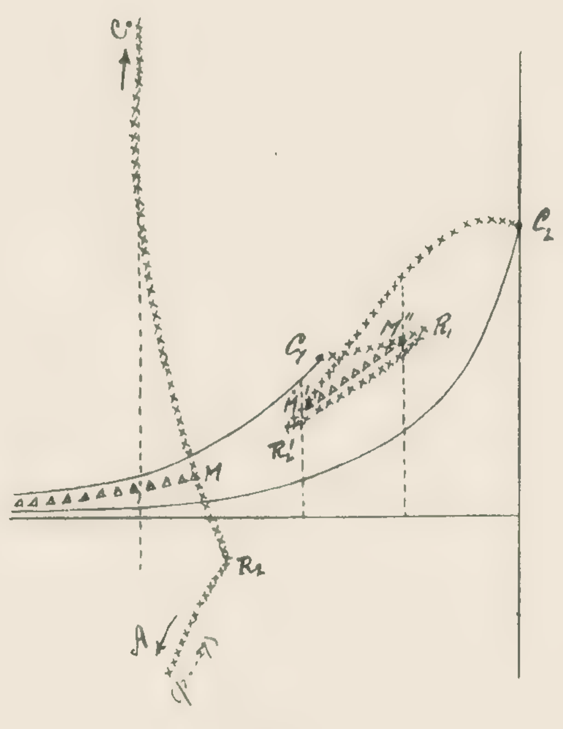


Fig. 12.

Fig. 12*a*.

ALLORHYTHMIE.

Absc. 1 mm. = 0,04 sec. Ordon. 1 mm. = 10^{-4} volts.

Fig. 1. Chien.
C 190.

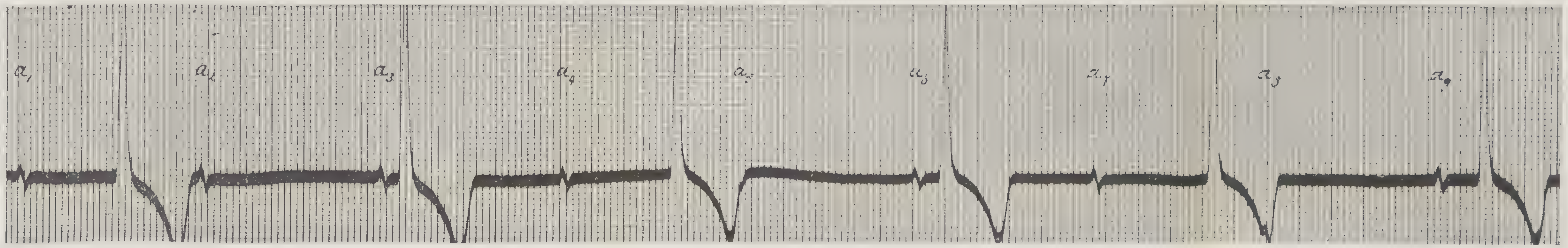


Fig. 2. S. v. G.
C 93.

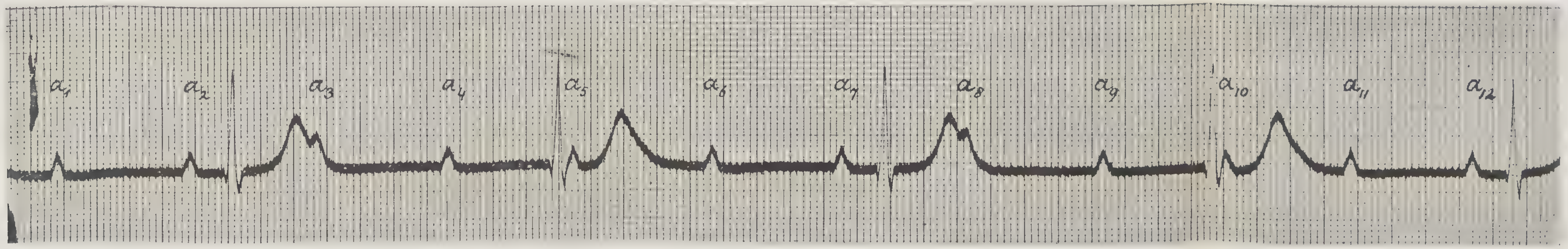
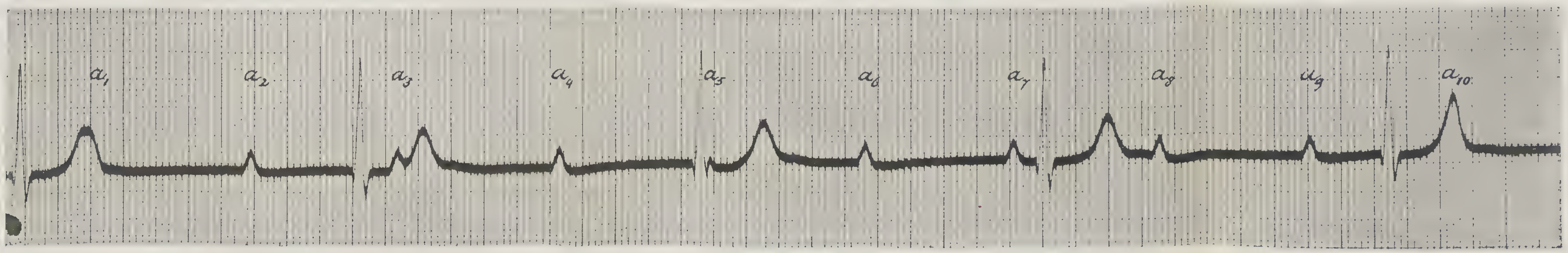
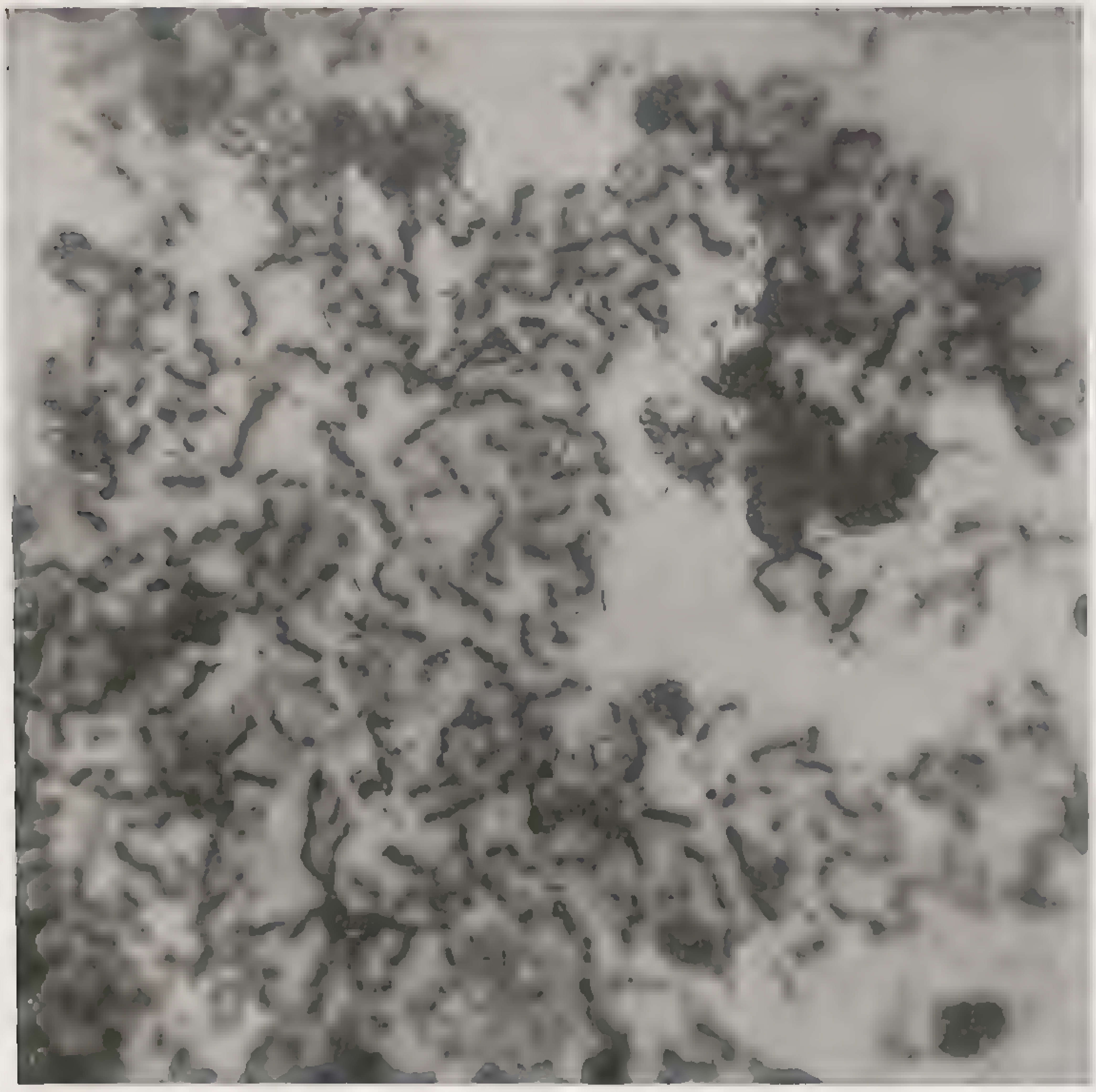


Fig. 3. S. v. G.
C 180.



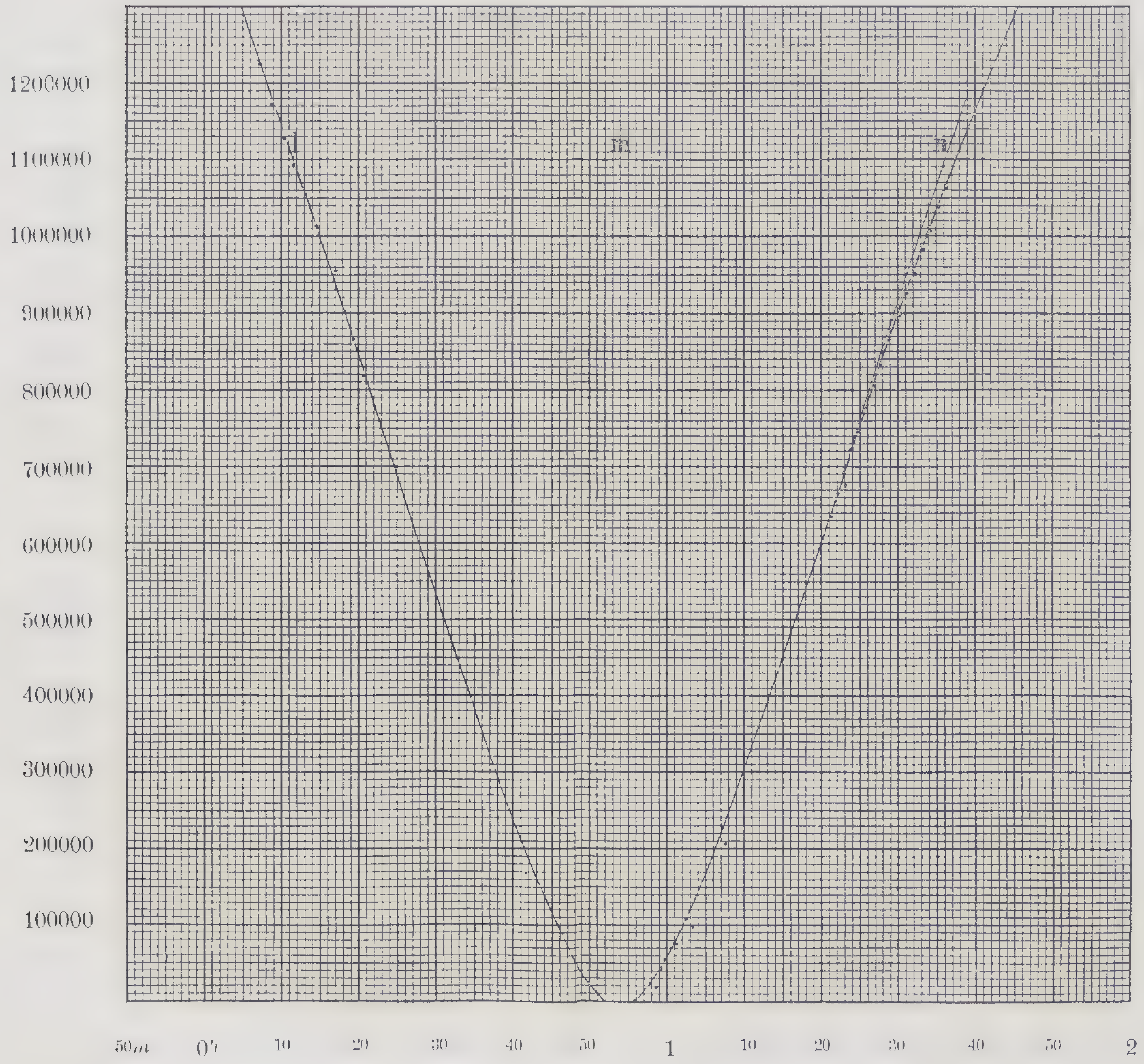


Bacillus methanicus.
Peau grossière sur liquide de culture, dans une atmosphère de méthane et d'oxygène.

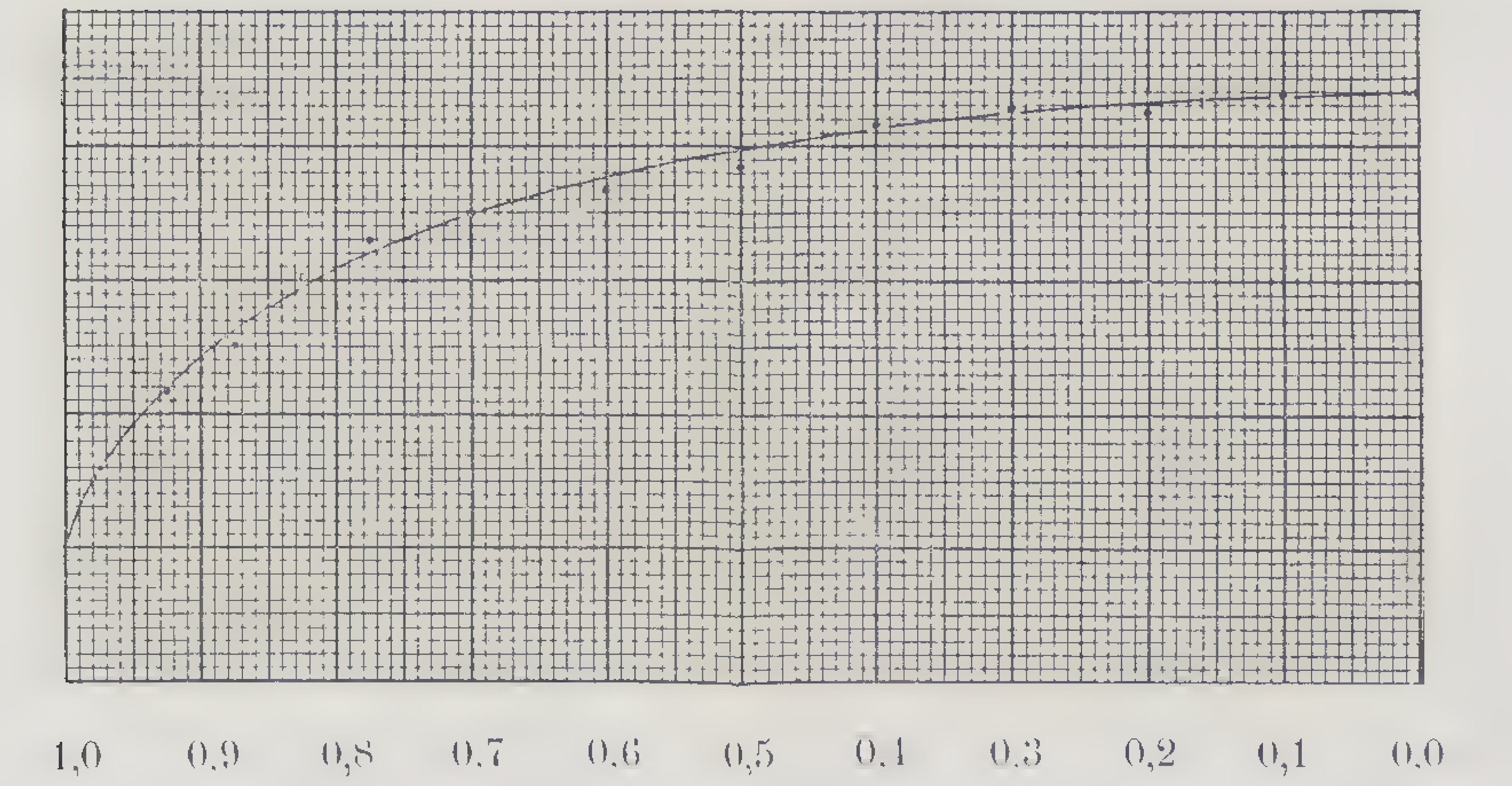
Bacillus methanicus.
Culture pure sur agar avec sels, dans une atmosphère de méthane et d'oxygène.

N. L. Söhngen, Bactérie du méthane.

Partie moyenne de la courbe du rayonnement obtenue pendant l'éclipse solaire du 30 août 1905.



Variation du pouvoir rayonnant sur le disque solaire.



W. H. Julius, Une nouvelle méthode pour déterminer la façon dont le pouvoir rayonnant du disque solaire varie du centre au bord.

H. Kamerlingh Onnes. L'examen graphique du pli transversal.

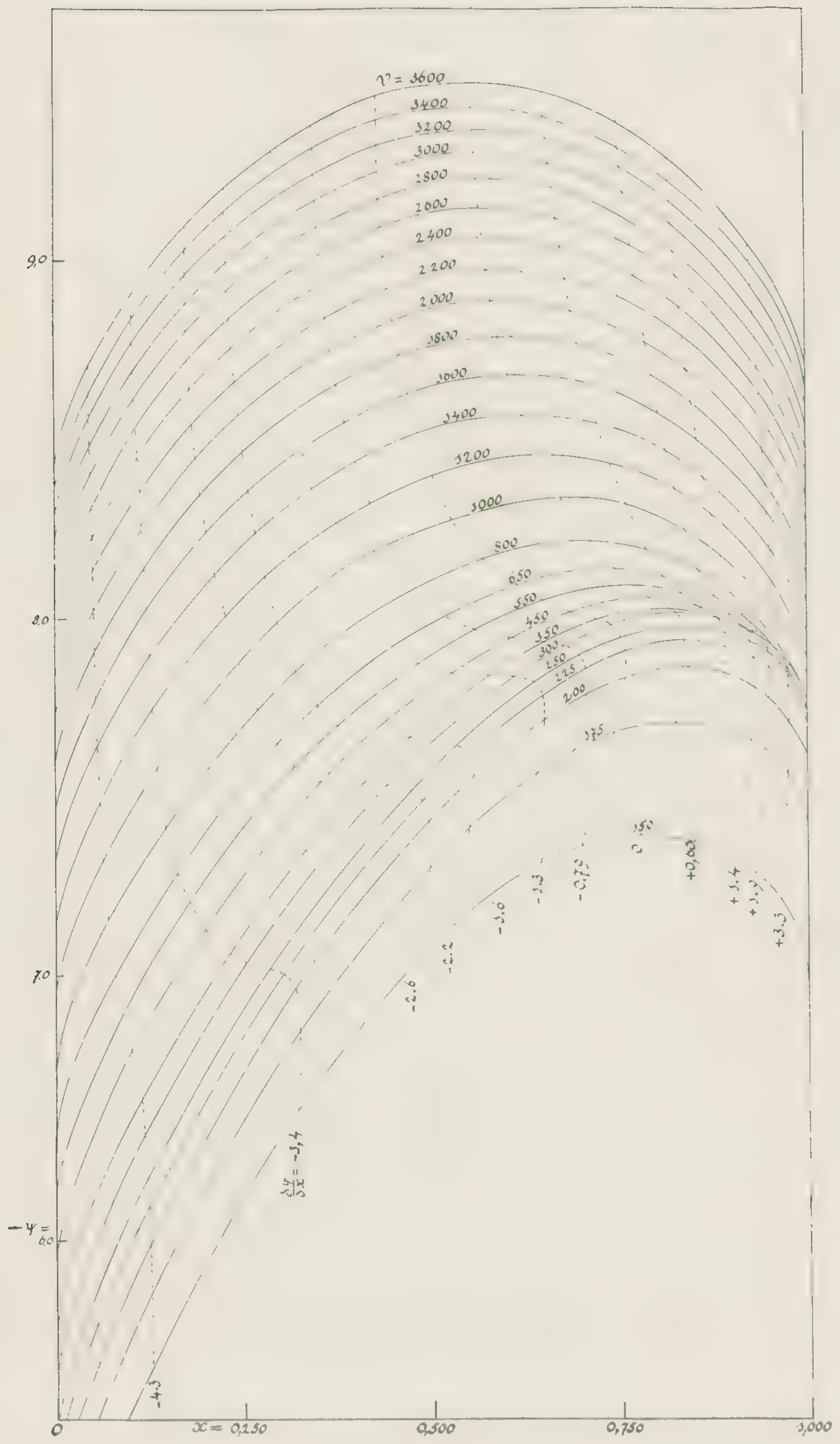


Fig. 1.

Fig. 2.

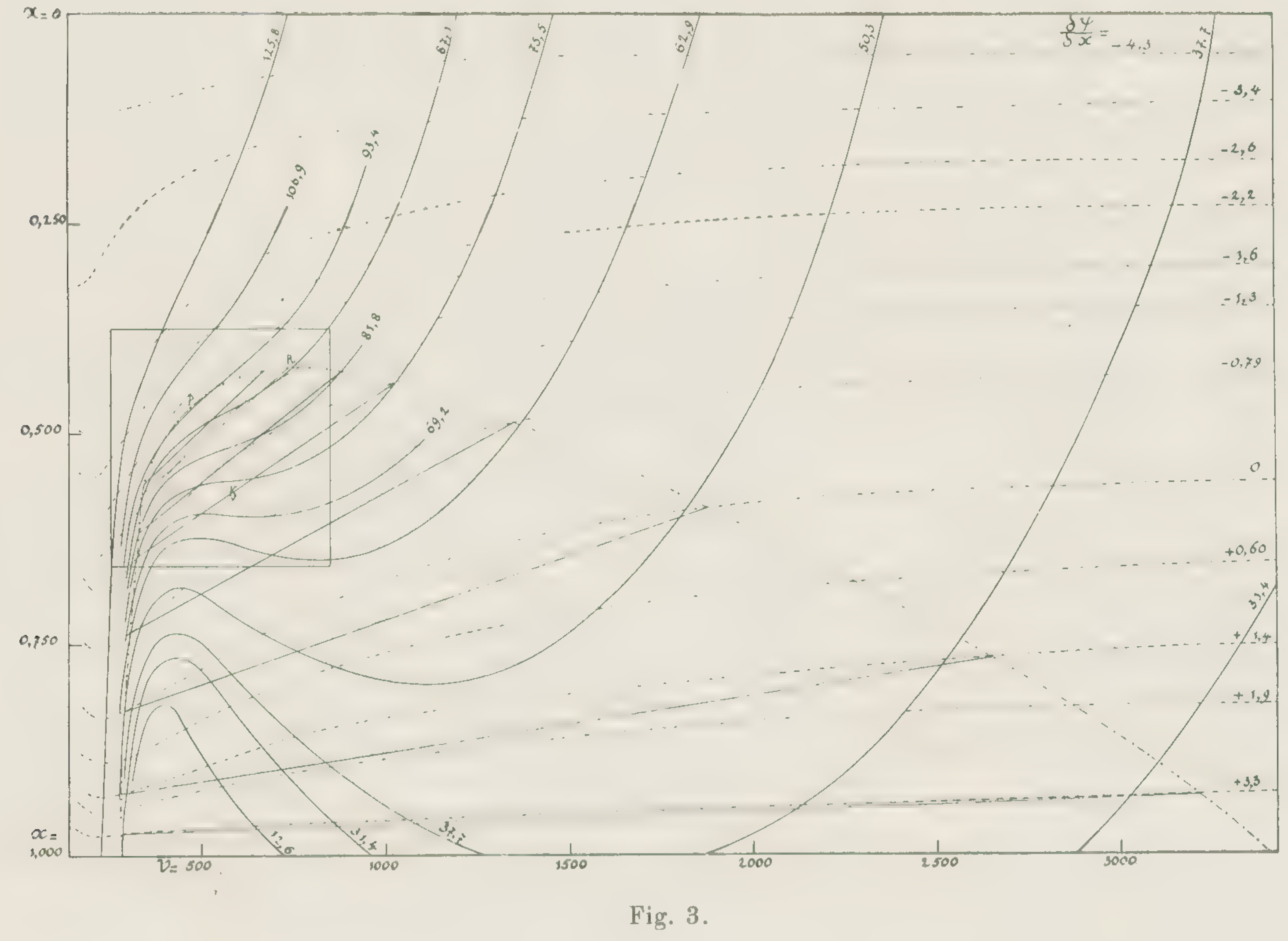


Fig. 3.

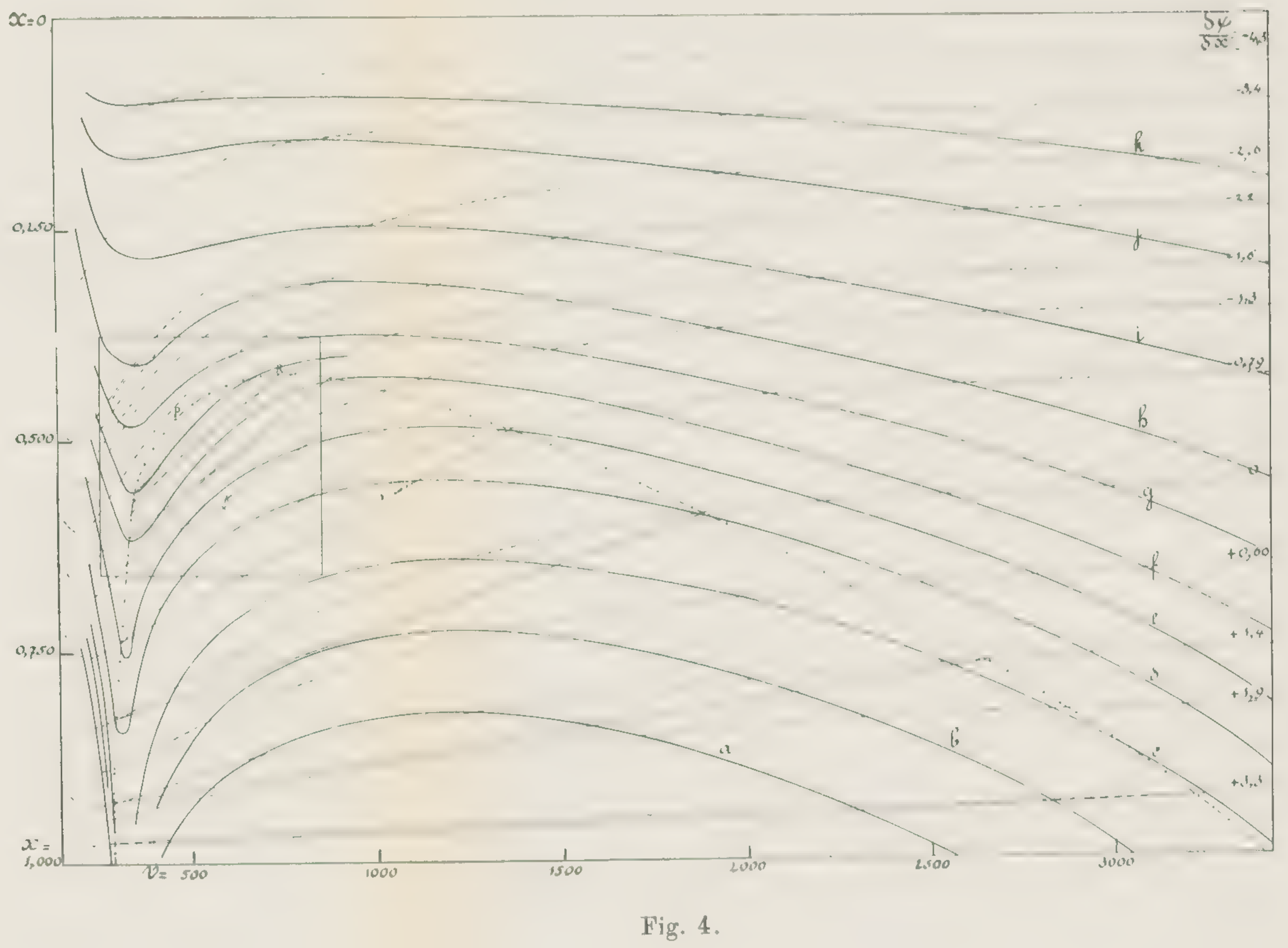


Fig. 4.

H. Kamerlingh Onnes. L'examen graphique du pli transversal.

H. Kamerlingh Onnes et M. Reinganum. La portion du pli transversal voisine du point de plissement, dans les expériences de M. Kuenen sur la condensation rétrograde.

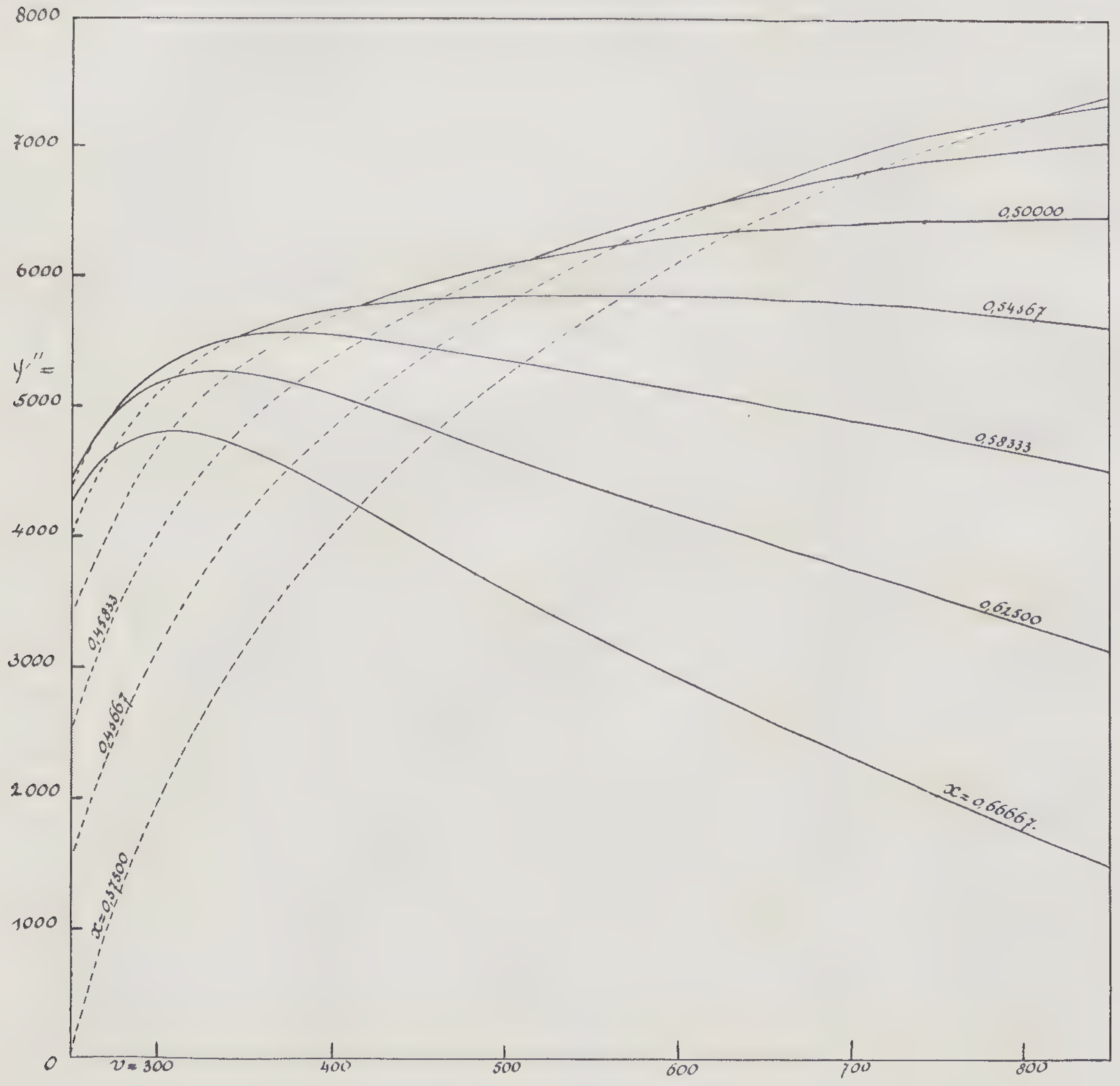


Fig. 1.

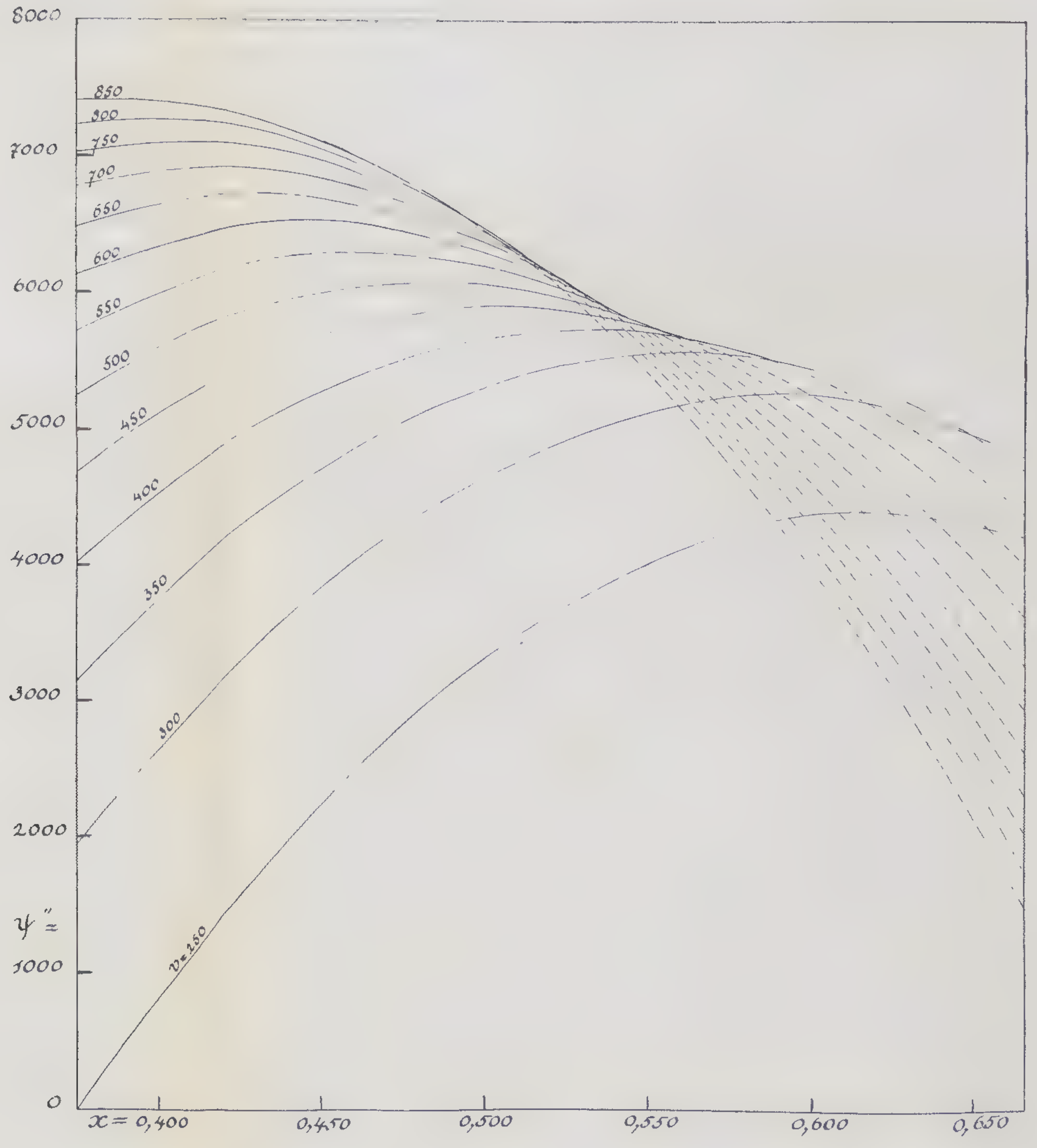


Fig. 2.

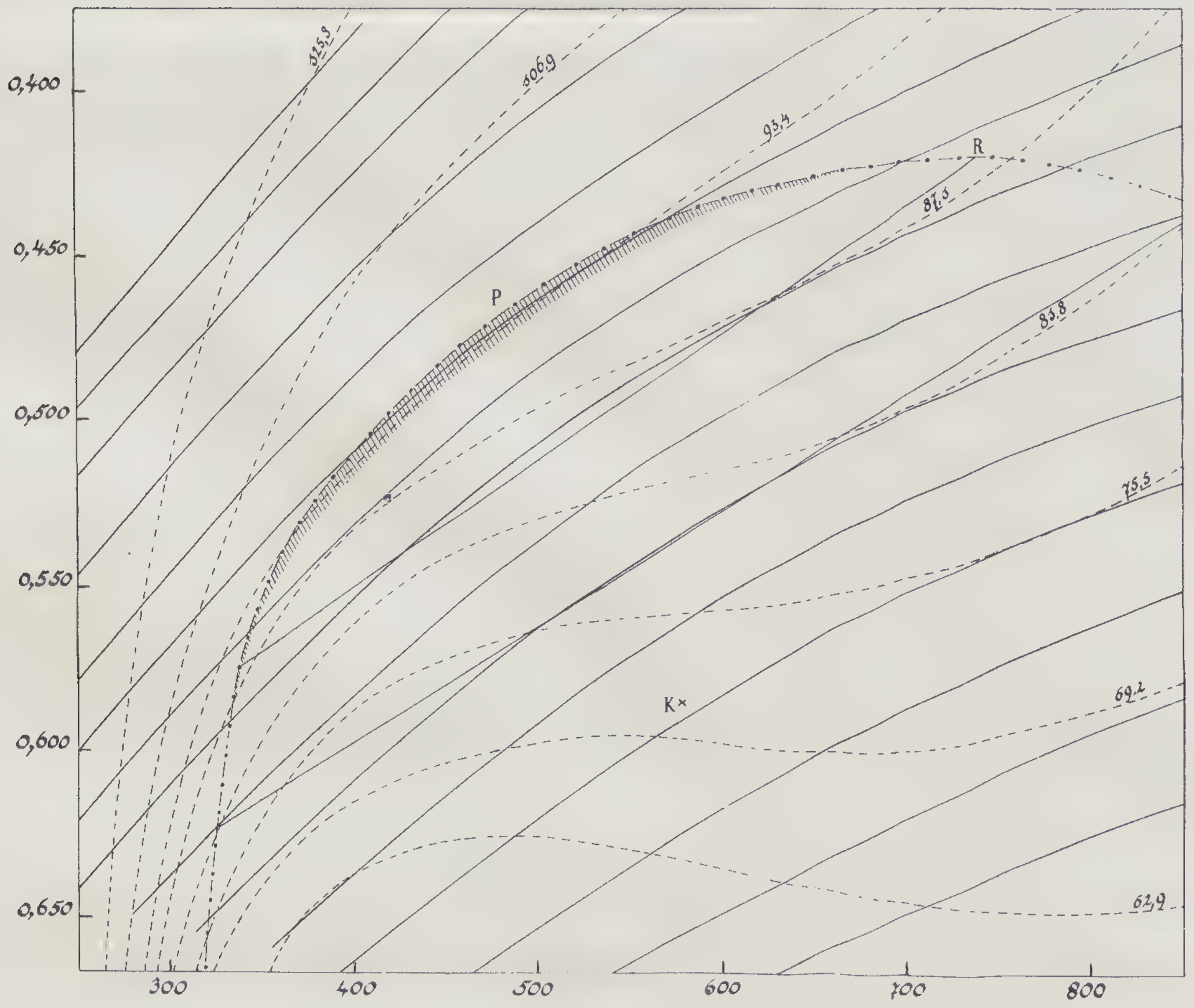


Fig. 3.

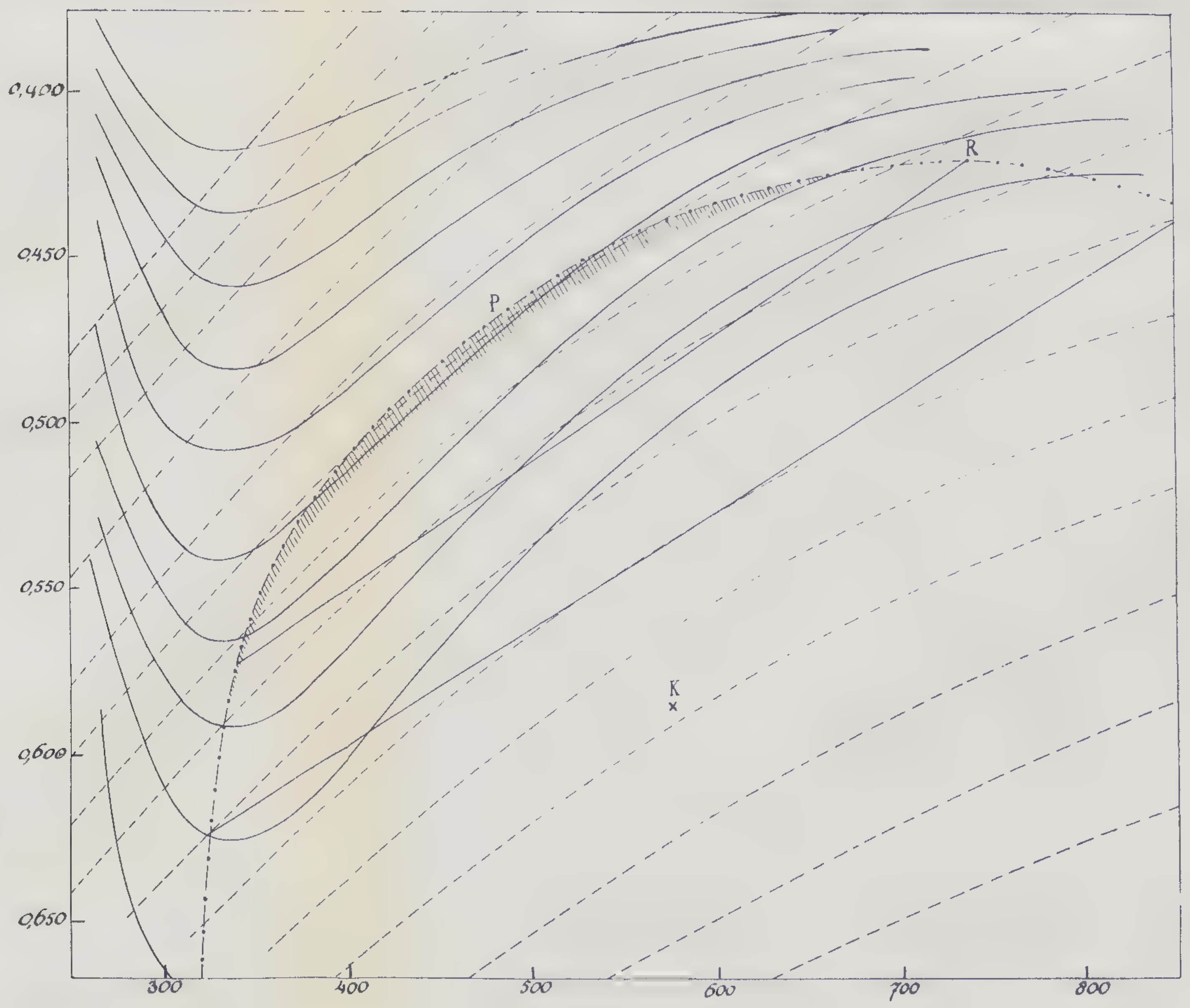


Fig. 4.

H. Kamerlingh Onnes et M. Reinganum. La portion du pli transversal voisine du point de plissement, dans les expériences de M. Kuenen sur la condensation rétrograde.

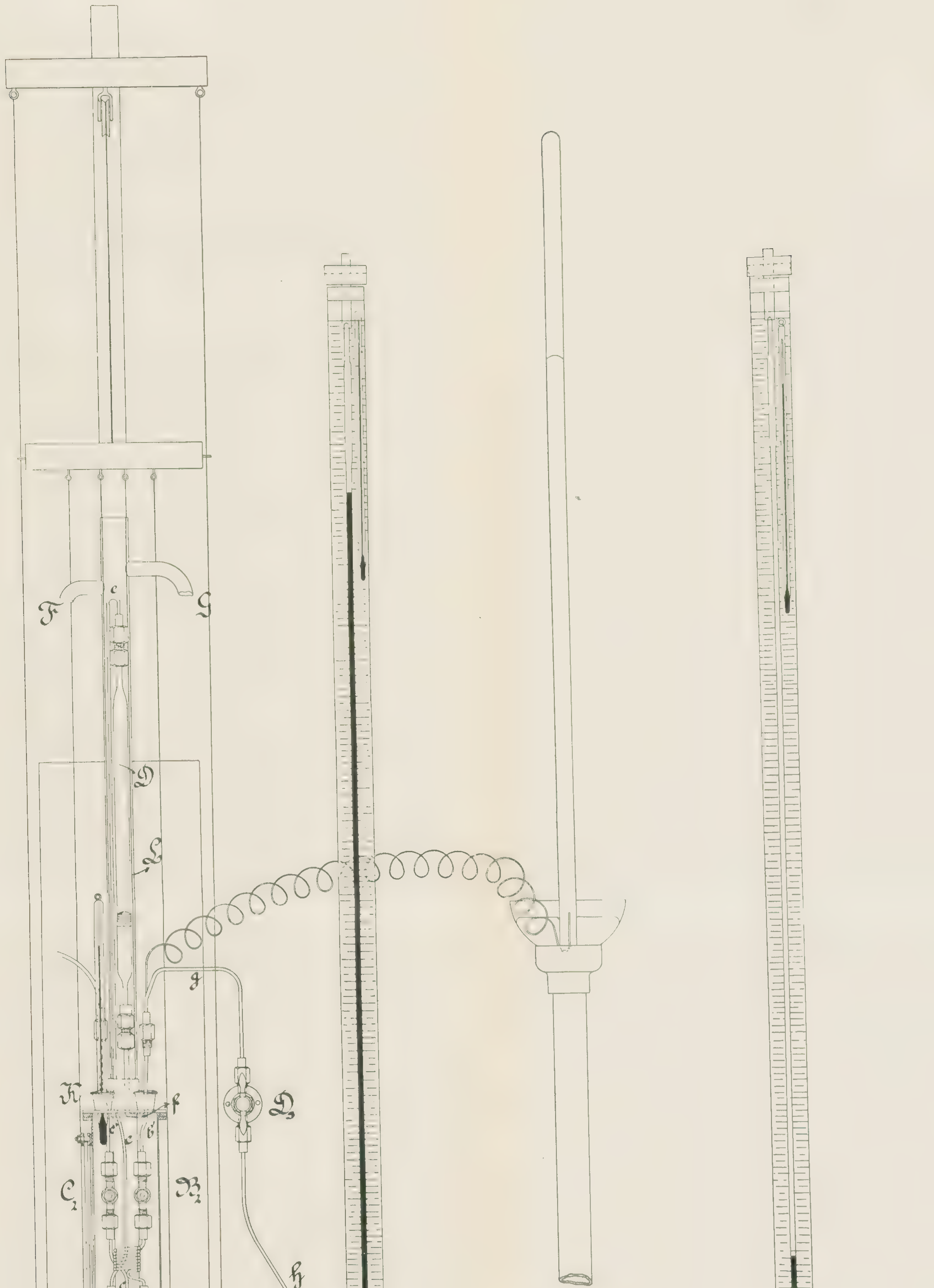


Fig. 1.

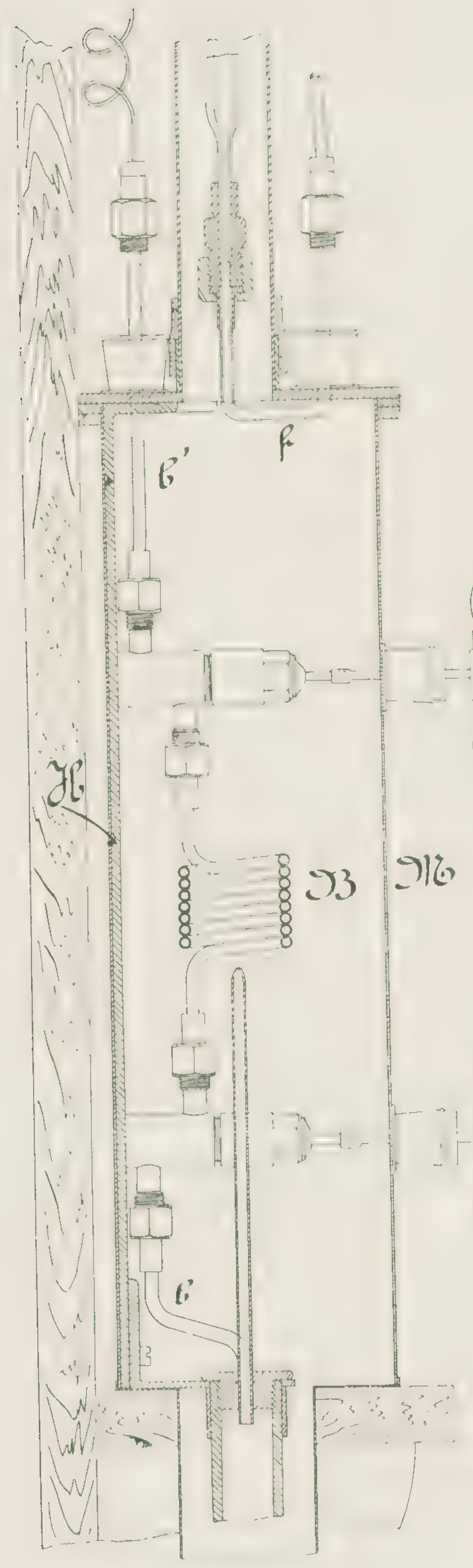


Fig. 2.

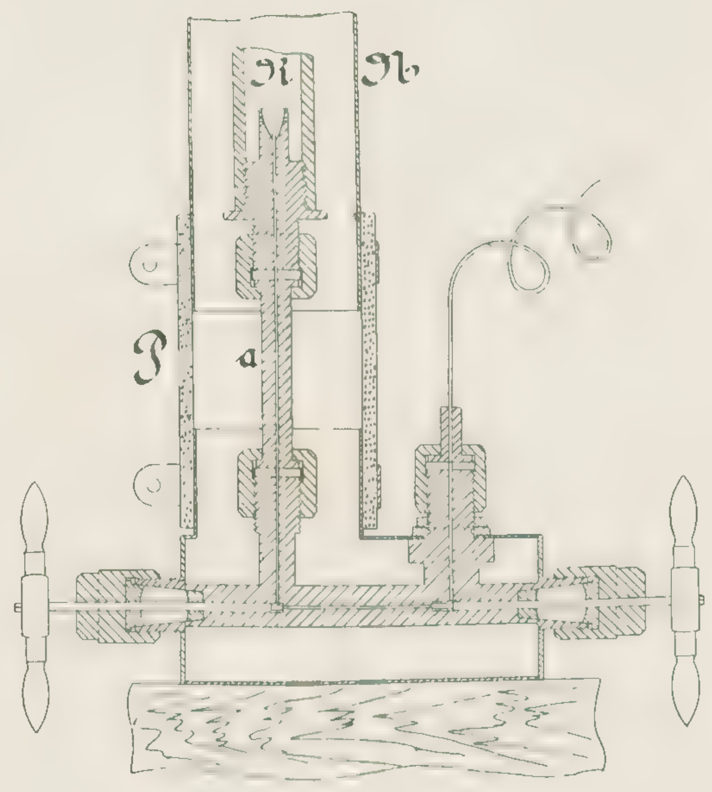
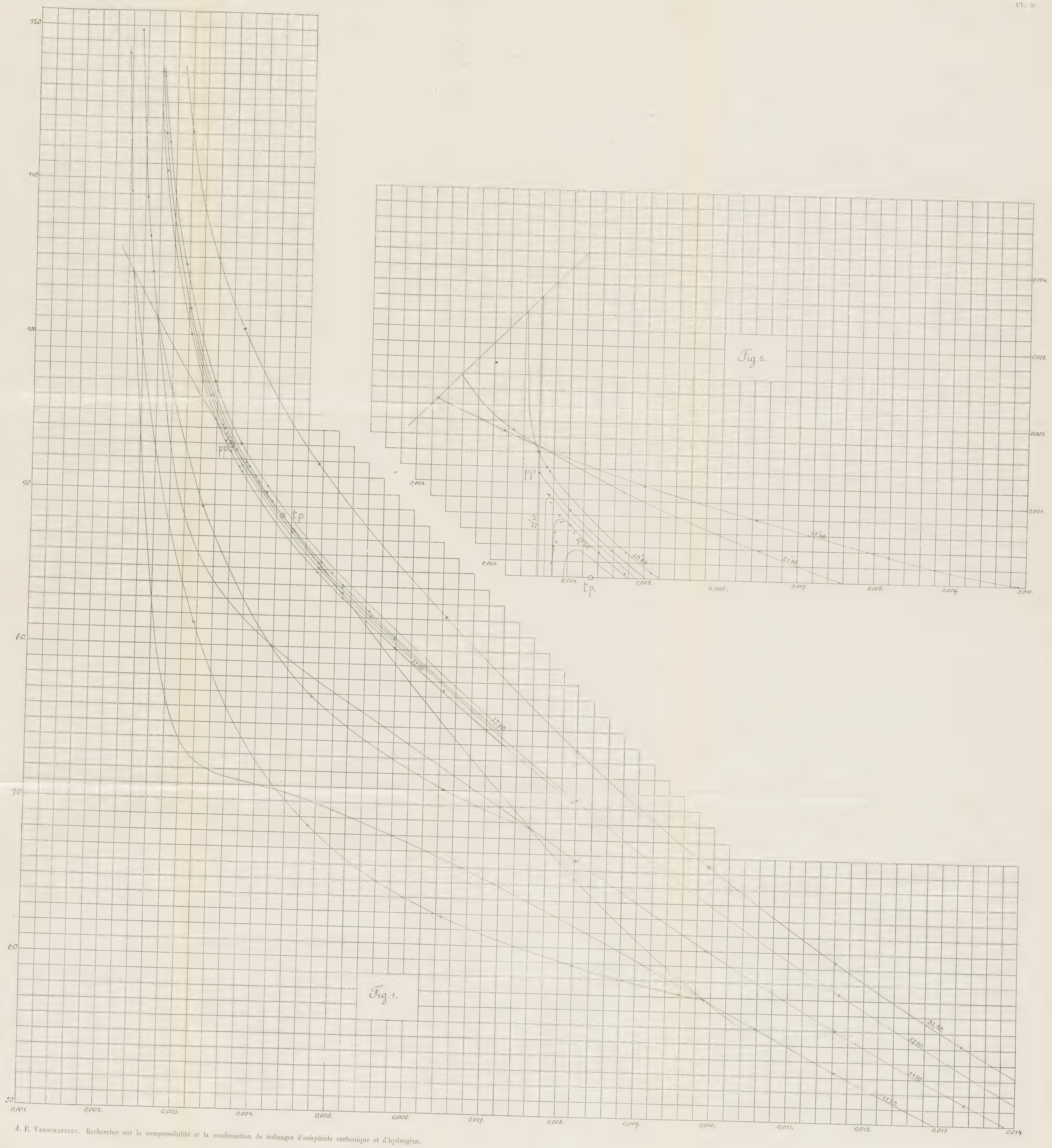
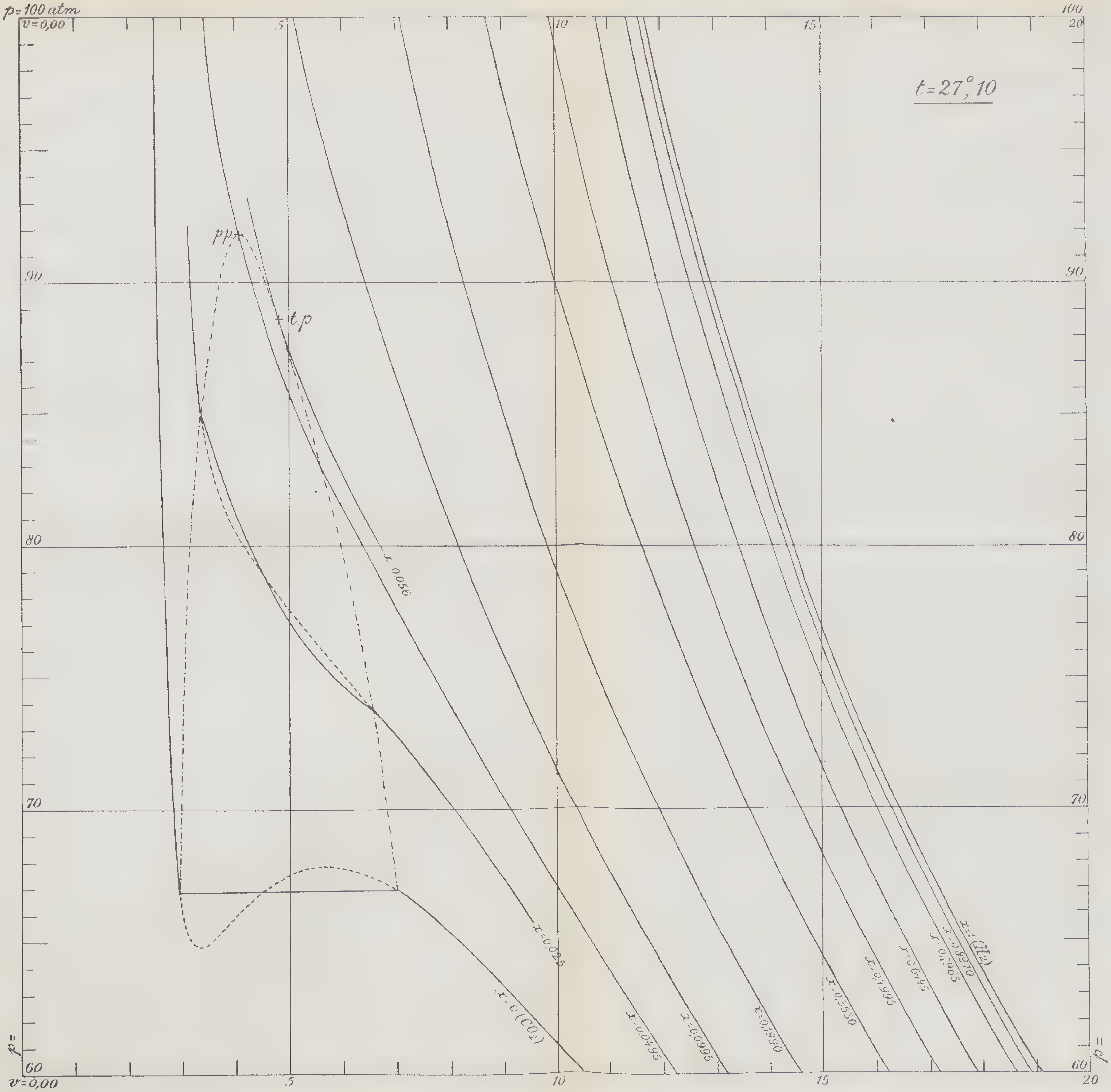


Fig. 3.

Ch. M. A. Hartman. Recherches concernant le pli transversal de la surface ψ de van der Waals.



J. E. VERSCHAFFELT. Recherches sur la compressibilité et la condensation de mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène.



J. E. Verschaffelt. Recherches sur la compressibilité et la condensation de mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène.

3 2044 072 180 615